

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS SECCIÓN DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**Construcción de un espectro raman: espectros del pirrol y
del 1-2-5 oxidiazol**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Daniel Escolar Méndez

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472281

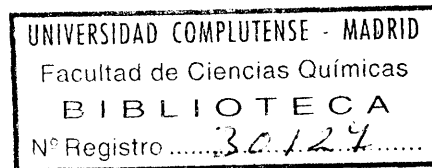
CONSTRUCCION DE UN ESPECTROMETRO RAMAN
ESPECTROS DEL PIRROL Y DEL 1-2-5 OXIDIAZOL

TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias

por

DANIEL ESCOLAR MENDEZ



Instituto de Química - Física "Rocasolano"

Madrid, Junio 1966

A mis padres que
tanto cariño han puesto

El trabajo que a continuación se describe, ha sido realizado en la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de esta Facultad, durante los cursos 1963-64, 1964-65 y 1965-66, bajo la dirección del Prof.Dr.D.Jesús Morcillo y del Dr.D. José Manuel Orza, a quienes quiero expresar mi agradecimiento, no sólo por sus numerosas sugerencias y consejos, sino también por el constante aliento, que me han infundido en los momentos de desánimo, ante las dificultades propias de toda investigación experimental.

Estoy muy reconocido al Dr.D.Antonio Rius Miró director del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C., por las facilidades que se me dispensaron en este centro al que estuve adscrito como becario durante los tres últimos cursos, facilitándome la concesión de una beca de la Comisaría de Protección Escolar. A este último organismo deseo igualmente hacer constar mi agradecimiento.

José Manuel Orza

I N D I C E

I N D I C E

	<u>PAG</u>
INTRODUCCION	1
I.- ORIGEN DEL ESPECTRO RAMAN	6
I-1.- Teoría Clásica	6
I-2.- Teoría Cuántica	11
II.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL ESPECTRO RAMAN.....	21
II-1.- Fuentes luminosas para la excitación del espectro	23
A) Lámparas de vapor de mercurio	25
B) Montaje de la fuente Raman	29
II-2.- Filtros	31
II-3.- El tubo portasustancias	33
II-4.- Enfoque de la luz dispersada	35
II-5.- Sistema Dispensor	43
A) Eficacia luminosa	48
B) Conversión de un espectrógrafo en monocro- mador	52
II-6.- Detector fotoeléctrico	54
A) Sensibilidad espectral	55
B) Tiempo de respuesta del sistema detector..	58
C) Montaje del detector fotoeléctrico	60
II-7.- Amplificación.....	62
II-8.- Registro gráfico	64
II-9.- Polarización de las líneas Raman	66
A) Medida del factor de polarización	69
II-10.- Intensidad de las líneas Raman	72
III.- DISEÑO Y MONTAJE DEL ESPECTROMETRO RAMAN.....	79
III-1.- Fuente luminosa	79
A) Descripción y construcción de la lámpara..	80

	<u>PAG</u>
B) Su montaje	85
C) Sistemas automáticos de alimentación eléctrica y encendido.....	87
D) Algunas características de la fuente construida	90
III-2.- Filtro monocromador	92
III-3.- Tubos portasustancias	95
III-4.- Sistema de enfoque de la luz dispersada.	98
III-5.- Sistema dispersor	104
A) Cálculo del índice de calidad	107
B) Conversión del espectrógrafo en monocromador	109
III-6.- Sistema detector	114
A) Detector	114
B) Fuente de alimentación estabilizada para el TME.....	117
III-7.- Amplificador	119
III-8.- Registrador gráfico	121
IV.- OPERACIONES CON EL APARATO CONSTRUIDO	123
IV-1.- Pruebas de funcionamiento	124
A) Obtención de espectros Raman fotográficos.	124
B) Poder de resolución del espectrómetro	125
C) La relación señal/ruido de fondo	130
D) Reproducibilidad	131
E) Obtención de espectros típicos, con registro fotoeléctrico	132
IV-2.- Medida de frecuencias	138
IV-3.- Medida de la polarización de las líneas Raman.....	145
A) Método de la recta de calibrado	146
B) Método de Koningstein y Bernstein	148

	PAGE
IV-4.- Medida de intensidades	151
A) Medida de I/I_{459}	152
B) Corrección de convergencia de la luz	153
C) Corrección por el índice de refracción....	154
D) Corrección por la sensibilidad espectral..	157
E) Otros factores de corrección	160
V.- ESTUDIO DEL PIRROL Y DEL FURAZANO	166
V-1.- Pirrol	167
A) Asignación de frecuencias	171
V-2.- Furazano	178
A) Asignación de frecuencias	179
BIBLIOGRAFIA	183

I N T R O D U C C I O N

Ya a finales del siglo XIX se había observado que todos los medios materiales dispersan la luz. En el caso de sustancias químicamente puras han de ser las moléculas los agentes difusores. Este fenómeno fué observado en 1912 en los líquidos, siendo casi iguales las longitudes de onda de la luz difundida y de la transmitida, idéntica ésta a la incidente.

En muchos laboratorios se hicieron investigaciones sobre dicho fenómeno (1) o dispersión Rayleigh. En 1923, Smekal (2) dedujo que en la luz difundida, además de la longitud de onda incidente, deberían aparecer otras longitudes de onda mayores y menores que la anterior. Fué Raman (3) en 1928 el que comprobó el anterior razonamiento.

En sus primeros experimentos empleó como luz incidente un rayo de Sol, que enfocaba sobre la muestra mediante un sistema de lentes, colocaba un filtro azul violeta en el camino de la luz incidente y un filtro complementario delante del ojo del observador, tras de la sustancia dispersante, como seguía pasando luz era prueba de la existencia de nuevas radiaciones.

Sus conclusiones experimentales fueron:

- a) Que la radiación dispersada se puede separar en líneas si se emplea un espectrógrafo.
- b) Que al variar de sustancia dispersora las nuevas longitudes de onda eran distintas de unas sustancias a otras.
- c) Que las nuevas líneas son mucho menos intensas que la línea Rayleigh, lo que prueba que se trata de dispersión y no de fluorescencia.

El montaje instrumental que inicialmente era muy voluminoso, tenía muchos inconvenientes y fué perfeccionándose paso a paso en diversos laboratorios. Al principio eran pocos los instrumentos que lograban separar las líneas Raman de la Rayleigh. Pero con el uso de espectrógrafos con mayor resolución (1930-1945) cobró un gran impulso esta técnica espectroscópica, realizándose muchos miles de espectros y así los libros clásicos de Hibben (4) Kohlrausch (5) y Herzberg (6) están llenos de datos tomados sobre placas fotográficas, que resultan de gran precisión todavía veinte años después, salvo en la medida de intensidades. Dada la débil intensidad de las líneas Raman, muchas veces se requerían varios días para obtener un espectro completo. La preparación de las muestras era delicada, pues había que evitar contaminaciones que produjeran la dispersión de luz por efecto Tyndall, que originaba en las placas un fondo continuo enmascarando las líneas Raman débiles. Era necesario emplear grandes cantidades de sustancia: entre 30 y 80 ml.

En el intervalo 1945-1950 se empiezan a desarrollar métodos de detección fotoeléctrica y nuevas fuentes de gran intensidad, lo que amplía enormemente las posibilidades de aplicación de esta técnica.

Con los años el interés analítico ha sido desbordado por la importancia de los estudios teóricos sobre la estructura de las moléculas, como análogamente le ha pasado a la técnica de infrarrojo.

En general, los espectros infrarrojo y Raman dan el mismo tipo de información molecular, puesto que ambos están relacionados con las vibraciones y rotaciones moleculares, aunque dependen de diferentes características eléctricas de la molécula. Hay, sin embargo, una gran diferencia en las intensidades de las bandas en los espectros infrarrojo y Raman de la misma sustancia, sobre todo tratándose de moléculas con gran simetría; incluso, en algún tipo de espectro pueden faltar algunas bandas que en el otro sí aparecen. De aquí la necesidad de emplear ^{ambos} técnicas simultáneamente, al realizar estudios teóricos.

La tabla I, tomada de Rose (7) muestra de modo resumido, algunas ventajas y limitaciones de ambos procedimientos.

La posición predominante mantenida hasta ahora por la técnica de infrarrojo, se debe esencialmente a la disponibilidad de espectrómetros de gran velocidad y exactitud, aunque la distancia entre ambas técnicas disminuye paulatinamente y empiezan a estar disponibles espectrómetros Raman de gran velocidad y poder de resolución.

Estas, entre otras muchas razones, nos indujeron a transformar en espectrómetro de registro fotoeléctrico un antiguo espectrógrafo Raman fotográfico del que disponíamos en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular del Instituto Rocasolano, en Madrid.

T A B L A I

Aplicaciones	Infrarrojo	Raman
Espectro de gases (estructura molecular)	Excelente, excepto para moléculas diatómicas homonucleares, que no presentan absorción en esta región	Débil intensidad de las líneas. Util para moléculas diatómicas homonucleares
Espectro de líquidos	Más útil que el Raman	Intensidad más débil
Espectro de disoluciones	Inútil para disoluciones acuosas	Util para disoluciones acuosas. No satisfactorio para disoluciones muy diluidas
Espectro de sólidos	Util	Util. Precauciones especiales para evitar la luz dispersada
Medios coloreados	Satisfactorio	No satisfactorio
Medios fluorescentes	Satisfactorio	No utilizable salvo tratamiento
Medios fotosensitivos	Excepcionalmente	Poco satisfactorio
Intervalo de longitud de onda	2 a 20 μ	No hay límite, pueden ser observados por encima de 100 cm^{-1} . La zona en que aparezca depende de la radiación excitatriz
Sobretonos	Muy intensos, perjudican el análisis	Muy débiles
Aparatos	Instrumentos fotoeléctricos, de gran rapidez y resolución	La calidad de los instrumentos modernos se aproxima a la de los infrarrojos

Un motivo no despreciable para intentar esta transformación era el precio de los aparatos comerciales. Cuando nosotros iniciamos este trabajo, el modelo 81 de la casa Cary costaba, 4.000.000 pts, con accesorios para gases. En la actualidad, la casa Perkin-Elmer tiene en el mercado un aparato tres veces más barato, que ^{no} vale para gases. Creemos que nuestro aparato es en la actualidad el único de su tipo que hay en nuestro País, aunque también hay alguno fotográfico.

Para realizar esta tarea, nos ha servido de constante orientación el excelente trabajo del Dr. J.M. Orza (8).

En la presente memoria, se presenta primero, a modo de introducción, una parte teórica sobre el efecto Raman, seguida de un estudio experimental de dicho efecto. En la tercera parte se describe con detalle la construcción y características de los distintos componentes. En la cuarta, se indican las operaciones realizadas con el aparato construido, discutiéndose la puesta a punto de la instalación, y se analizan los distintos factores operativos que deben ajustarse con objeto de conseguir registros de buena calidad, así mismo, se describe el método seguido para la medida de frecuencias, polarizaciones e intensidades. Por último, en la quinta parte, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de los espectros Raman de Pirrol y Furazano, y se aplican para proponer una asignación de las frecuencias fundamentales de vibración de estas moléculas.

I.- O R I G E N D E L E S P E C T R O
R A M A N

I-1 TEORIA CLASICA

Para comprender este fenómeno, fijémons primero en una molécula diatómica. Si se la irradia con luz monocromática de frecuencia ν_0 , los electrones se desplazarán de su posición de equilibrio, induciéndose un momento dipolar en la molécula. El campo eléctrico asociado con una onda de luz vale

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (I-1-1)$$

El momento dipolar inducido está relacionado con \vec{E} , por la ecuación

$$\vec{M}_0 = \alpha_0 \vec{E} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (I-1-2)$$

donde ν_0 es la polarizabilidad y es una medida de la facilidad con que puede deformarse la distribución de carga de la molécula. Estas ondas secundarias, que son emitidas por la molécula, tienen la misma frecuencia que la luz incidente, es lo que se conoce como difusión Rayleigh.

La molécula tiene normalmente un movimiento vibratorio propio, a lo largo de la línea de unión de los núcleos, con una frecuencia ν . La polarizabilidad variará con la distancia internuclear (10) y (11), y para un pequeño desplazamiento x :

$$\alpha_\nu = \alpha_0 + \alpha x + \dots \quad (I-1-3)$$

y, si consideramos a la molécula como un oscilador armónico,

$$x = x_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (I-1-4)$$

Con lo que el momento inducido

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \alpha_v \vec{E} = (\alpha_0 + \alpha x) \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_0 x_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi (\nu_0 + \nu) t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu) t] \end{aligned} \quad (I-1-5)$$

Ahora la luz dispersada, además de la frecuencia correspondiente a la radiación Rayleigh tiene dos nuevas frecuencias, la $\nu_0 - \nu$ o línea Stokes y la $\nu_0 + \nu$ o línea antiStokes, ambas constituyen la radiación Raman.

De la ecuación anterior se deduce, que sólo pueden aparecer vibraciones Raman cuando $\alpha \neq 0$, es decir la polarizabilidad debe cambiar durante la vibración.

Esta regla de selección es aplicable a cualquier tipo de molécula.

Salvo en unos pocos casos, los vectores \vec{M} y \vec{E} no tendrán la misma dirección, si referimos la molécula poliatómica a un sistema de coordenadas cartesianas, se tienen las siguientes relaciones entre el momento inducido, el campo eléctrico y

la polarizabilidad.

$$\begin{aligned} M_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ M_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ M_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (I-1-6)$$

Las seis componentes de la polarizabilidad cambian al vibrar los átomos. Para vibraciones de pequeña amplitud

$$\alpha_{xx} = \alpha_{xx}^0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \dots \quad (I-1-7)$$

y otras cinco ecuaciones análogas, donde q_i son las coordenadas normales de frecuencia ν_i :

$$q_i = q_i^0 \cos 2\pi \nu_i t \quad (I-1-8)$$

Si la radiación incidente tiene una frecuencia ν_0 , los componentes del vector eléctrico se expresan como

$$E_x = E_x^0 \cos 2\pi \nu t \quad (I-1-9)$$

e igual para E_y y E_z

Con lo que los momentos inducidos valen:

$$\begin{aligned}
 M_x = & (\alpha_{xx}^0 E_x^0 + \alpha_{xy}^0 E_y^0 + \alpha_{xz}^0 E_z^0) \cos 2\pi \nu t + \\
 & + \sum_i \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_i} \right)_0 E_x^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_i} \right)_0 E_y^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_i} \right)_0 E_z^0 \right] q_i^0 \cdot \\
 & \cdot \frac{1}{2} \left[\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_i) t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_i) t \right] \quad (I-1-10)
 \end{aligned}$$

y análogamente para M_y y M_z . Esta ecuación corresponde a la (I-1-5) de moléculas diatómicas. Por eso, para que aparezcan vibraciones normales en el efecto Raman es necesario que ninguna de las seis componentes de la polarizabilidad derivada sea nula.

Este tratamiento clásico tiene algunos defectos y fallos, así, sólo las moléculas que estén ya vibrando darían efecto Raman, sin embargo, como muestra la ley de Boltzmann, a temperatura ambiente son muy pocas las moléculas que vibran. Por ejemplo, en el CH_4 lo hace 1 molécula de cada 250.000 y sin embargo da espectro Raman de vibración, muchas menos moléculas vibrarán a -180°C , temperatura a la que el CH_4 es líquido, y a pesar de esto, Dauré encontró que en su espectro Raman seguía apareciendo con fuerte intensidad la línea ν_0 , $\nu_0 = 2.908 \text{ cm}^{-1}$.

Igualmente la ley de Boltzmann predice que el número de moléculas que vibran con una frecuencia ν decrece al aumentar la frecuencia, siendo insignificante, a temperatura ordinaria el número de las que vibran a frecuencias elevadas. Esta conclusión es incompatible con las fuertes intensidades con que aparecen ciertas bandas Raman de alta frecuencia, como

las correspondientes a vibraciones de tensión en que uno de los átomos es H.

Según las ecuaciones 1-1-5 y 10 la intensidad de las líneas Stokes y antiStokes será la misma, la realidad es que las primeras son mucho más intensas.

Todas estas dificultades se resuelven al hacer un tratamiento más riguroso, basado en la Mecánica cuántica .

I-2- TEORIA CUANTICA

El efecto Raman fué predicho por Smekal (2) en 1923, razonando que un cuanto de luz incidente $h\nu_0$, puede ser absorbido por una molécula, incluso aunque la frecuencia ν_0 no coincida con una frecuencia de absorción de la molécula. En general el proceso de interacción entre la molécula y el cuanto es de muy breve duración y el fotón es de nuevo irradiado, (dispersión Rayleigh).

Pero a veces sucede que el cuanto incidente cede una parte de su energía a una molécula, que pasa del estado más bajo a un estado excitado con un contenido en energía superior en $h\nu$ respecto al anterior, con lo que el cuanto dispersado sale con su energía disminuída en $h\nu$ y por tanto tiene una frecuencia $\nu_0 - \nu$. Por el contrario, si la molécula está en el estado excitado puede dar la energía $h\nu$ al cuanto de luz incidente, con lo que el cuanto dispersado - tiene la energía $h\nu_0 + h\nu$, o la frecuencia $\nu_0 + \nu$. El primer proceso daría lugar a las líneas Stokes y el segundo a las líneas antiStokes.

Esta teoría tan sencilla da una explicación, satisfactoria de porqué las líneas antiStokes son mucho más débiles que las Stokes, ya que el número de moléculas en estados excitados decrece de acuerdo con el factor de Boltzmann, es decir, para las líneas Raman de frecuencia $\nu_0 + \nu$, el número de moléculas en el estado excitado está reducido por un factor $\exp. \left(- \frac{h\nu}{kT} \right)$.

Con esta teoría tan simple, pero intuitiva, no se podían prever las intensidades relativas de las diversas líneas Raman, ni explicar las diferencias entre espectros de difusión y de absorción.

Una teoría más precisa sobre la dispersión de la luz fué dada ya en 1925 por Kramers y Heisenberg. La idea básica de su razonamiento es que el cuanto de luz incidente interacciona con la molécula, elevándola a algún nivel superior inestable, del que cae enseguida generalmente al estado más bajo, pero a veces a un estado excitado. En el primer caso la frecuencia de la luz incidente no cambia y corresponde a la dispersión Rayleigh, mientras que en el segundo caso aparecen nuevas frecuencias que corresponden a la dispersión Raman.

Esta teoría, fué desarrollada después del descubrimiento de Raman, por diversos investigadores, y se puede introducir del siguiente modo, en términos elementales:

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo puede escribirse como

$$H^0 \Psi^0 = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \quad (1-2-1)$$

donde Ψ^0 es la función de ondas y H^0 es el operador energía de la molécula, que se obtiene del Hamiltoniano clásico al reemplazar todos los momentos por el operador $(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q})$.

La solución de la ecuación anterior para una molécula en un estado k es

$$\Psi_k^0 = \psi_k e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t}$$

donde E_k es la energía y ψ_k es independiente del tiempo. Si la longitud de onda de la luz incidente de frecuencia ν_0 , es grande comparada con las dimensiones moleculares, el campo eléctrico oscilante \vec{E} asociado a la onda, cambia la energía de la molécula en la cantidad $-\vec{E}\vec{M}$, siendo $\vec{M} = \sum_j e \cdot \vec{r}_j$, el momento eléctrico, y viniendo dado el campo por

$$\vec{E} = \vec{A}^* e^{2\pi i \nu_0 t} + \vec{A} e^{-2\pi i \nu_0 t} \quad (I-2-2)$$

donde \vec{A} es un vector complejo y \vec{A}^* es su conjugado.

Ahora la ecuación de Schrödinger se escribe como:

$$(H^0 - \vec{M}\vec{E}) \Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (I-2-3)$$

Si la molécula no perturbada, está en el estado k , su función de ondas después de la irradiación puede escribirse como:

$$\Psi = \Psi_k^0 + \Psi_k^1 \quad (I-2-4)$$

y el momento eléctrico inducido de la molécula perturbada

$$\int (\psi_k^0 + \psi_k^1)^* \vec{M} (\psi_k^0 + \psi_k^1) d\tau \quad (I-2-5)$$

Sustituyendo y multiplicando después, se obtiene:

$$\begin{aligned} \vec{M}_{kk}^0 + \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}_{kr} \vec{M}_{rk})}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr} (\vec{A}_{rk})}{\nu_{rk} + \nu_0} \right] e^{-2\pi i \nu_0 t} + \\ + \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}_{kr} \vec{M}_{rk})}{\nu_{rk} + \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr} (\vec{A}_{rk})}{\nu_{rk} - \nu_0} \right] e^{2\pi i \nu_0 t} \end{aligned} \quad (I-2-6)$$

donde $\vec{M}_{kr} = \int \psi_r^* \vec{M} \psi_k d\tau$, es la amplitud de la transición $(k \rightarrow r)$ en el sistema no perturbado. El primer término \vec{M}_{kk}^0 de la ecuación es independiente del tiempo y se refiere al momento eléctrico permanente de la molécula, mientras que el segundo y tercer términos tienen la misma dependencia del tiempo y frecuencia que la luz incidente y producen la dispersión Rayleigh (dispersión coherente). Esta parte puede escribirse como:

$$\vec{M}_{kk}^1 = \vec{E}_{kk} e^{-2\pi i \nu t} + \vec{E}_{kk}^* e^{2\pi i \nu t}; \quad \vec{E}_{kk} = \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}_{kr} \vec{M}_{rk})}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr} (\vec{A}_{rk})}{\nu_{rk} + \nu_0} \right] \quad (I-2-7)$$

La intensidad I de la radiación (12) es:

$$I = \frac{64\pi^4 \nu^4}{3c^3} |\vec{E}_{kk}|^2 \quad (I-2-8)$$

Hasta ahora no hemos considerado ninguna transición de la molécula que produzca un cambio de frecuencia de la ra-

diación dispersada. Mas si la molécula efectúa una transición desde el nivel k al n por interacción con la radiación incidente, el momento eléctrico resultante es:

$$\int (\Psi_n^0 + \Psi_n^1)^* \vec{M} (\Psi_k^0 + \Psi_k^1) d\tau \quad (I-2-9)$$

Por substitución y multiplicación se obtiene

$$\begin{aligned} \vec{M}_{kn} e^{-2\pi i \nu_{kn} t} + \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}_{kr}^* \vec{M}_{rn})}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr} (\vec{A}_{rn})}{\nu_{rn} + \nu_0} \right] e^{-2\pi i (\nu_{kn} + \nu_0) t} + \\ + \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}_{kr}^* \vec{M}_{rn})}{\nu_{rk} + \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr} (\vec{A}_{rn})}{\nu_{rn} - \nu_0} \right] e^{-2\pi i (\nu_{kn} - \nu_0) t} \end{aligned} \quad (I-2-10)$$

El primer término se refiere a la emisión espontánea de un cuanto (14), (15). El segundo término corresponde a la radiación dispersada de frecuencia $\nu_0 + \nu_{kn}$, sujeto a la condición de que

$$\nu_0 + \nu_{kn} = \nu_0 - \nu_{kn} > 0 \quad \text{ó} \quad E_n < E_k + h\nu_0 \quad (I-2-11)$$

donde E_k y E_n son respectivamente las energías de los estados inicial y final. La energía E_n del estado final puede ser mayor o menor que la energía E_k del estado inicial. En el primer caso la radiación dispersada es de más baja frecuencia que la radiación incidente (línea Stokes) y en el segundo caso es de más alta frecuencia (línea antiStokes).

El tercer término de la ecuación se refiere a una radiación para la que $\nu_{kn} - \nu_0 > 0$ ó $E_n < E_k - h\nu_0$ y si la luz incidente es visible o ultravioleta, el estado inicial de la molécula será un estado electrónico excitado, para que pueda ocurrir la transición.

Análogamente a la dispersión Rayleigh, la intensidad de la radiación dispersada por molécula (segundo término de (I-2-10)) está dada por

$$I_{kn} = \frac{64\pi^4(\nu_0 + \nu_{kn})^4}{3c^3} |\vec{E}_{kn}|^2; \quad \vec{E}_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}M_{kr})\vec{M}_{rn}}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr}(\vec{A}M_{rn})}{\nu_{rn} + \nu_0} \right] \quad (I-2-12)$$

Esta ecuación se reduce a la (I-2-8) cuando $k = n$. Como se ve la intensidad de la radiación dispersada corresponde al efecto Raman, está determinada por la emisión o absorción de frecuencias y por las amplitudes de transición \vec{M}_{kr} y \vec{M}_{rn} . El cuadrado de los valores absolutos de estas cantidades determina la probabilidad de transición para la emisión o absorción espontánea. Como estas amplitudes de transición aparecen en forma de producto, la contribución de los estados intermedios r se realizan sólo cuando se combinan con el estado inicial k y con el final n ; es decir, la existencia de una línea Raman debida a la transición $k \rightarrow n$ depende de que haya algún nivel intermedio r tal que las transiciones $k \rightarrow r$ y $r \rightarrow n$ sean permitidos en absorción.

En términos de la teoría cuántica, la diferencia en la regla de selección entre el efecto Raman y la absorción está, en que el primero corresponde a una doble transición, mientras que el segundo sólo corresponde a una.

La relación de intensidades entre las líneas Stokes (I_s) y antiStokes (I_a) puede calcularse de la ecuación (1-2-12). Sea N_k y N_n el número de moléculas en los estados k -ésimo y n -ésimo, o el más bajo y el más alto en energía. En la ecuación anterior se ve que la intensidad total de una línea Raman debida a la transición $k \rightarrow n$ es proporcional a $N_k (\nu_0 - \nu_{nk})^4$, y la debida a la transición inversa $n \rightarrow k$ es proporcional a $N_n (\nu_0 + \nu_{nk})^4$, con lo que

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{N_n (\nu_0 + \nu_{nk})^4}{N_k (\nu_0 - \nu_{nk})^4} \quad (1-2-13)$$

Combinando esta ecuación con la ley de distribución de Boltzmann

$$\frac{N_n}{N_k} = e^{-h\nu_{nk}/kT}$$

se obtiene

$$\frac{I_a}{I_s} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{nk}}{\nu_0 - \nu_{nk}} \right)^4 \cdot e^{-h\nu_{nk}/kT} \quad (1-2-14)$$

ecuación que está en buen acuerdo con los datos experimentales.

Nos queda todavía el problema de evaluar las distintas intensidades de las líneas Raman, en la ecuación (I-2-12) se ve que para eso, necesitamos conocer todos los estados electrónicos excitados de la molécula, más esto no se sabe salvo para casos muy sencillos. Afortunadamente muchas leyes relacionadas con el efecto Raman se pueden deducir de forma indirecta.

De las ecuaciones I-2-2, 7 y 12, se deduce que la amplitud \tilde{A} de la radiación incidente y \tilde{E}_{kn} del momento inducido están relacionados tensorialmente. Para la componente x, $(E_x)_{kn}$ se tiene

$$(E_x)_{kn} = \sum_y (\alpha_{xy})_{kn} A_y \quad (I-2-15)$$

siendo

$$(\alpha_{xy})_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(M_y)_{kr} (M_x)_{rn}}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{(M_x)_{kr} (M_y)_{rn}}{\nu_{rn} + \nu_0} \right] \quad (I-2-16)$$

donde $(\alpha_{xy})_{kk}$ es la componente x y del tensor polarizabilidad en el estado k. Con estas relaciones se puede discutir el efecto Raman, considerando el comportamiento de la polarizabilidad α , soslayándose la dificultad de hacer (ec. I-2-12) la suma sobre todos los estados electrónicos excitados.

La regla de selección, análoga a la dada en el tratamiento mecano-clásico, es que una transición desde un estado de vibración v' a otra v'' es permitida si al menos una de las seis cantidades $(\alpha_{xx})_{v'v''}$ $(\alpha_{xy})_{v'v''}$ es distinta de cero, siendo

$$\begin{aligned} (\alpha_{xx})_{v'v''} &= \int \alpha_{xx}(q) \cdot \psi_{v'}(q) \cdot \psi_{v''}(q) \cdot dq \\ (\alpha_{xy})_{v'v''} &= \int \alpha_{xy}(q) \cdot \psi_{v'}(q) \cdot \psi_{v''}(q) \cdot dq \end{aligned} \quad (I-2-17)$$

.....

.....

donde α_{xx} , α_{xy} , son las componentes del tensor polarizabilidad y q se refiere a las coordenadas normales respecto a un sistema de ejes fijos en la molécula. La regla anterior se cumple cuando al menos uno de los seis productos.

$$\alpha_{xx} \cdot \psi_{v'} \cdot \psi_{v''}, \alpha_{xy} \cdot \psi_{v'} \cdot \psi_{v''}, \dots \quad (I-2-18)$$

sea totalmente simétrico, esto es, permanezca invariante, frente a todas las operaciones permitidas por la simetría de la molécula.

Esta regla puede también expresarse en la forma más conocida :

Una transición Raman entre dos niveles de vibración v' y v'' tiene lugar si el producto $\psi_{v'} \cdot \psi_{v''}$ tiene las mismas

especies que al menos una de las seis componentes $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \dots$ del tensor de polarizabilidad.

Las especies de simetría de $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \dots$ etc, se han tabulado para los distintos grupos de simetría, dándose generalmente junto con las tablas de caracteres, lo que permite deducir fácilmente las reglas de selección para los distintos modos de vibración de una determinada molécula.

Las siguientes cuatro reglas de selección son muy útiles para explicar los espectros de vibración Raman:

- 1) Si la molécula tiene un centro de simetría, todas las vibraciones normales antisimétricas con respecto al centro son inactivas.
- 2) Todas las vibraciones totalmente simétricas son activas.
- 3) El primer sobretono de cada vibración normal, es activo, independientemente de que lo sea o no la vibración fundamental.
- 4) Un tono de combinación entre una vibración normal activa y alguna totalmente simétrica corresponde a una vibración activa.

**II- ESTUDIO EXPERIMENTAL
DEL EFECTO RAMAN**

En las páginas que siguen vamos a examinar someramente las condiciones que deben cumplir los distintos componentes de un espectrómetro Raman, presentados esquemáticamente en las figuras 1 y 2.

Estos componentes son: una lámpara excitatriz E, que envía luz al tubo portasustancias T al través de un filtro que deja pasar sólo una frecuencia ν , lo mas monocromática posible. La sustancia difunde luz en todas direcciones pero sólo se recoge la que sale en ángulo recto a la incidente, con objeto de eliminar la luz transmitida.

Con un sistema de enfoque adecuado, se hace entrar la luz difundida por la rendija de la unidad dispersora (o monocromador), a la salida de la cual la luz dispersada incide sobre un detector, que puede ser una placa fotográfica o una célula fotoeléctrica, cuya señal después de pasar por una unidad de amplificación se lleva a un registro gráfico.

Esta parte, preliminar a la descripción del montaje realizado por nosotros, es el resultado de un estudio bibliográfico sobre la excitación y registro del efecto Raman. Sólo se tratan con algún detalle los métodos que nos han parecido aplicables para nuestro objeto, limitándonos a dar las oportunas referencias de todos aquellos trabajos en que se desarrollan otros procedimientos.

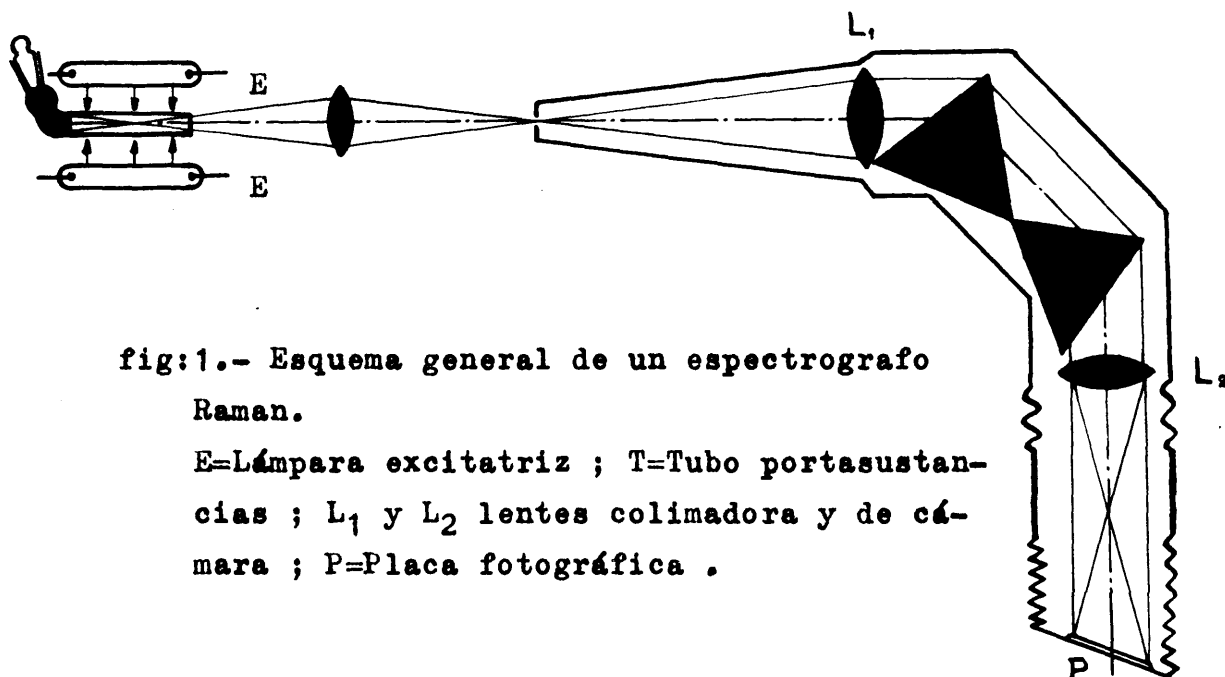


fig:1.- Esquema general de un espectrografo Raman.

E=Lámpara excitatriz ; T=Tubo portasustancias ; L_1 y L_2 lentes colimadora y de cámara ; P=Placa fotográfica .

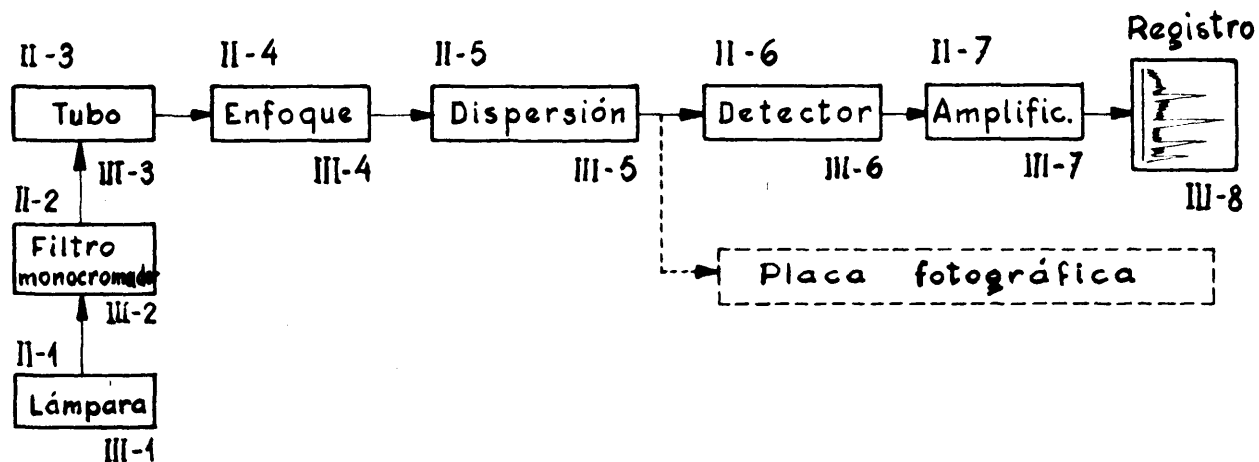


fig:2.- Esquema de bloques de los componentes de un espectrómetro Raman.

II-1 a II-7 son las secciones donde se da un resumen del estudio teórico realizado, III-1 a III-8 son las secciones donde se describe nuestro montaje.

II- 1 FUENTES LUMINOSAS PARA LA EXCITACION DEL ESPECTRO

Debido a que el efecto Raman es muy débil, la fuente excitatriz deberá poseer elevada intensidad. Tenemos en principio amplio campo donde elegir, ya que el efecto Raman no se confina en una región espectral sino que su posición está determinada por la de la longitud de onda de la radiación incidente.

Como consecuencia de la dependencia de la intensidad de las líneas Raman con la cuarta potencia de la frecuencia excitatriz, parece ventajoso, a primera vista, utilizar sistemáticamente una excitación en el ultravioleta; así, las líneas excitadas con radiación de $\lambda = 2500 \text{ \AA}$ serán 16 veces más intensas que las excitadas con $\lambda = 5000 \text{ \AA}$. El mayor inconveniente de una excitación con una luz ultravioleta es que gran parte de las sustancias químicas no son suficientemente transparentes, o aún suficientemente estables, frente a esta radiación. Por otro lado la resolución requerida para una separación de 4 cm^{-1} a 2500 \AA es de $0,25 \text{ \AA}$, mientras que a 5000 \AA es de 1 \AA , y puede conseguirse ya con espectrógrafos de prisma.

Por eso un gran número de aparatos Raman empleados actualmente, trabajan en la zona visible del espectro, utilizando como líneas excitatrices la 5461 \AA verde, la 4358 \AA azul, o la 4046 \AA , violeta del espectro del mercurio. Se han utilizado también líneas de otras lámparas como las líneas rojas del Cd a 6438 \AA (34) o del He a $5875,6 \text{ \AA}$; las 4201 , 4215 , 7800 o 7947 \AA del Rb; la 4555 , 4593 , 8521 o 8934 \AA del Ca, la 5350 \AA del

Ti, y 7664 o 7699 Å del K. Pero la lámpara de mercurio resulta, en general, más conveniente por la mayor sencillez de su manejo y por la posibilidad de construir lámparas de gran potencia con una forma geométrica adecuada. Sólo recientemente, y para estudiar el espectro de sustancias coloreadas, fluorescentes o fotosensibles, se ha investigado la posibilidad de excitación a longitudes de onda largas, en el rojo e incluso, en el infrarrojo.

Una discusión general sobre toda esta cuestión puede verse en (22) y (35).

Tradicionalmente las fuentes excitatrices eran accionadas en régimen de descarga continua (en arco, en el caso del mercurio y los otros metales, o descarga ionizante en los gases citados). Recientemente se han ensayado nuevos tipos de excitación. Ham y Walsh (36), por ejemplo, utilizan una fuente de microondas que puede ser aplicada a lámparas sin electrodos, de distintas formas y tamaños y conteniendo distintos vapores. Presenta también cierto interés la producción de descargas por impulsos controlados. Entre otros trabajos sobre esta cuestión pueden consultarse (37), (38) y (39).

La reciente introducción del "maser" y "laser" ofrece perspectivas prometedoras de obtener una fuente luminosa ideal que cumpla todos los requisitos para la excitación del efecto Raman. Un "Laser" de rubí ha sido ya utilizado con éxi

to para líquidos (40) (98) y (99). Las posibles aplicaciones espectroscópicas de un "maser" óptico de rubí han sido discutidas, entre otros, por B.P. Stoicheff (41). Aunque el laser no pueda reemplazar a otras fuentes, es quizá de gran valor para la excitación de espectros de pequeñas muestras de materiales coloreados o fluorescentes. Una casa comercial puso a la venta en Junio de 1964 un modelo de espectrógrafo Raman que lleva como fuente excitatriz un laser de He-Ne. Este modelo, por ahora, no es aplicable al estudio de los espectros de sustancias gaseosas.

a) Lámparas de vapor de mercurio

En la tabla II se recogen las líneas más importantes del arco de Hg y sus intensidades. Obsérvese que las líneas Stokes excitadas por la g no son interferidas por otras líneas del Hg hasta más de 4600 cm^{-1} con excepción de la línea d , ya que las líneas anti-Stokes originadas por la g serán muy débiles, y mucho más lo serán las originadas por otras líneas del Hg muy poco intensas, menores que la h , que hay en ese intervalo, y que no hemos tabulado. Otros intervalos pueden verse en la última columna de la tabla.

Por debajo de la raya de puntos están las líneas que nuestro montaje no puede detectar.

Las intensidades tabuladas son relativas a la de la línea g ; están tomadas del trabajo de Schütter (42) que las determinó fotoeléctricamente con una lámpara de baja presión

T A B L A II

Longitudes de onda (en el aire) y sus correspondientes números de onda (en el vacío) de las líneas más importantes del espectro del Hg.

Zona del espectro	Designación	$\lambda_{\text{aire}}(\text{\AA})$	$\nu_{\text{vacío}}(\text{cm}^{-1})$	I	Desplazamientos (cm^{-1})
amarillo	a,x	5790'66	17.264'4	166	c- 1.043'1
	b,x	5769'69	17.327'1	160	c- 980'4
verde	c,xxx	5460'74	18.307'5	925	e- 4.630'6
azul	d	4916'04	20,335'9	5'8	e- 2.602'2 =
					e+ 2.028'4 = k- 4.369'5
añil	e,xxxx	4358'34	22.938'1	1000	k- 1.767'3
	f,xx	4347'50	22.995'3	7'6	
	g,x	4339'23	23.039'4	2'9	
	h	4108'02	24.335'8	0'22	
	i,xx	4077'83	24.513'9	85	
violeta	k,xxx	4046'56	24.705'4	600	q- 2683'9 =
	l,x	3983'98	25.093'4	15	e+ 1.767'3
	m	3906'41	25.591'2	0'75	o- 1.699'0
	n	3901'94	25.621'6	0'2	
ultravioleta	o,xx	3663'28	27.290'2	como la i	
	p,xx	3654'83	27.353'3	como la g	
	q,xxx	3650'15	27.388'3	como la k	
	,xx	2536'52	39.412'3	como la c	

Se indican con x, las líneas que han sido utilizadas para la excitación del efecto Raman. x = poco utilizada, xxxx = muy utilizada.

de tipo Toronto. Algunos de los datos citados se han tomado de (43) y (44).

A veces se observa en este espectro un fondo continuo pronunciado en las proximidades de las líneas g y k, precisamente en zonas útiles para excitar líneas Raman, que se atribuye a una emisión de fluorescencia por moléculas diatómicas de Hg, excitadas por la línea 2536,52 Å. El número de moléculas presentes aumenta con la presión de Hg, por lo que el fondo continuo es tanto más intenso cuanto más forzado es el régimen del arco.

Las intensidades absolutas y relativas, tanto de las líneas del Hg como del fondo continuo, dependen del tipo de lámpara que se utilice. En general, se las suele designar como "arcos de vapor de Hg", ya que no es muy clara la distinción entre tubos de descarga o "lámparas de baja presión" y arcos o lámparas de alta presión: Como norma, el vapor se halla en aquellas a una presión comprendida entre 0,01 y 10 mm de Hg; en estos la presión es superior a 100 mm de Hg y puede llegar a alcanzar varias atmósferas.

En las lámparas de baja presión la corriente es transportada a la vez por electrones e iones positivos que surgen en el choque entre electrones y el vapor a baja presión. Todo el vapor que llena el tubo entre los electrodos actúa co-

mo emisor, de modo que la superficie luminosa puede ser muy grande. Si bien el brillo no es muy elevado, las líneas emitidas pueden ser muy netas; así la anchura media de la línea g del Hg es unos $0,05 \text{ \AA}$.

El aumento de la presión de vapor de Hg lleva parejo el aumento de la intensidad de las líneas, pero a la vez se ensanchan y aumenta también el fondo continuo, siendo ya poco útiles en espectroscopía Raman las de presión mayor de unas 20 atm.

Otros inconvenientes de las lámparas de alta presión son: la autoabsorción por los vapores más fríos en contacto con las paredes; la elevada temperatura que alcanzan, pudiéndose dañar sus materiales; (a 1 atm y 5 Amp. se llega a 6000 u 8000° C) y el aumento de la intensidad relativa de las líneas f y g respecto a la g .

Por el contrario, las lámparas de baja presión tienen una longitud mucho mayor que las de alta presión (44) y (45).

La elección de un tipo determinado de lámpara depende del problema a estudiar; para sólidos pulverulentos se utilizan lámparas de alta presión, pues se requiere un manantial casi puntual y muy brillante; para gases, donde el volumen de muestra debe ser muy grande e interesa una línea excitatriz estrecha, es más conveniente el uso de una lámpa

ra de baja presión. Para líquidos se utilizan presiones intermedias.

La utilización de una lámpara de mercurio de baja presión (46) como fuente excitatriz en espectroscopía Raman, data de unos 15 años. La forma, tamaño y procedimiento de encendido son muy variados. El tipo más extendido es el llamado "Toronto", por haber sido desarrollado en la Universidad de ese nombre (47) y (48); tiene forma de espiral de bastante diámetro, ya que en su eje irá el tubo con la substancia a estudiar; sus electrodos son de Hg, con contactos de W, regulándose la presión del vapor mediante la temperatura del agua de refrigeración que circula en contacto con los electrodos. Una corriente de aire refrigera la espiral.

En otros tipos parecidos (49) y (50), se refrigera la espiral mediante otra espiral interior por la que circula la agua, aumentando considerablemente la potencia luminosa. En otros montajes se refrigera externamente toda la espiral con agua (51) y (52).

Para gases se han descrito lámparas rectas (53) y (54) o en forma de U invertida (55) y (56). Otras lámparas de otros tipos y formas especiales han sido descritas en (57), (58), y (59).

Para alimentar la fuente se emplea normalmente corriente continua (c.c.), pues a igualdad de otras condiciones, la potencia luminosa parece ser casi doble si se emplea c.c. que si se usa alterna (60). En cuanto al tipo de encendido, es muy variado; el más corriente, con multitud de modalidades, es el que aplica durante unos segundos la elevada tensión de un Tesla (61), (62). Tipos parecidos pueden verse en (63), (64) y (65). Otros autores emplean generadores de impulsos (37), (38) y (39), o fuentes de microondas (36).

A veces, para facilitar el encendido, sobre todo en lámparas de alta presión, se introduce en ellas pequeñas cantidades de gases nobles, aunque esto tiene el inconveniente de que pueden aparecer en el espectro líneas distintas de las del Hg.

Un factor que hay que atender cuidadosamente con cualquier tipo de lámpara es su estabilización, en especial trabajando con registro fotoeléctrico, ya que al medir intensidades es muy importante que la intensidad luminosa de la línea excitatriz se mantenga constante. El procedimiento a emplear en cada caso depende del tipo de alimentación.

B) Montaje de la fuente Raman

Se debe realizar procurando que la muestra reciba

la mayor cantidad posible de luz. En los sistemas más antiguos (69) la luz se enfocaba sobre la muestra mediante lentes y espejos, pero se requiere un ajuste cuidadoso y la luz raramente pasa más de dos veces a través de la muestra.

En los montajes más modernos se encierra la lámpara dentro de una caja cuyas paredes interiores se recubren con una substancia de gran poder reflectante. Esta es generalmente MgO , cuya reflectividad en la región del azul es muy próxima a la unidad (70) y (71).

Cuando se estudian casos especiales (gases, sólidos, pequeñas cantidades de muestra, etc.) se requieren montajes particulares, aunque se tiende más a modificar la célula por las substancias, empleando siempre la misma fuente.

II.-2 FILTROS

Con objeto de que el espectro Raman sea más claro, se intercalan entre la fuente excitatriz y el tubo portamuestras filtros adecuados que, prácticamente, dejan pasar una sola línea excitatriz debilitando las demás, y que, por lo general, hacen disminuir el fondo continuo.

La mayoría de los filtros son disoluciones líquidas, que suelen colocarse en el espacio anular que rodea al tubo Raman. También se han utilizado mucho como filtros, vidrios coloreados, o gelatinas, y plásticos.

Los filtros líquidos tienen la ventaja de abarcar una zona más amplia del espectro, preparándose con facilidad la disolución apropiada. Además, pueden emplearse a la vez para absorber el calor desprendido por la lámpara, que podría perjudicar a la muestra; esto requiere un sistema de circulación y termostatización.

Cualquier sistema de filtro tiene el inconveniente de que también absorbe en parte la línea excitatriz que queremos aislar, disminuyendo su intensidad.

En la tabla III se da un resumen de las disoluciones filtro utilizadas corrientemente para aislar las líneas ex-

citatrices del Hg, indicándose la zona en que absorbe cada filtro; para más detalles, así como su preparación, puede consultarse (28), (44), (66), (67) y (68).

TABLA III

Filtros apropiados para aislar líneas del Hg

Línea excitatriz λ	Filtro	Absorbe	Observaciones
2537	Vapor de Hg, o una lámpara de resonancia como fuente	$\lambda < 4047$	Optica de cuarzo
4047	NO_2Na o NO_2K , 0,2M I_2 en Cl_4C (0,154M)	$\lambda < 4047$ $\lambda > 4047$	espesor de 1,5cm
4358 (e)	NO_2Na o NO_2K sat. Rodamina B Rodamina 5GDN, 0,075 g/l $\text{Cl}_3\text{Fr. 7H}_2\text{O/sat}$	$\lambda < 4358$ $\lambda > 5000$ 4600 a 5400 \AA 4400 a 4800 \AA	espesor 2,7 60,8cm id espesor 0,5 cm
5461 (c)	CrO_4K_2 , sat $(\text{NO}_3)_2\text{Eu}$ Cl_3Nd sat	$\lambda < 5461$ $\lambda < 5461$ $\lambda > 5461$	pH 8,7, espesor 1 cm

II.- 3 EL TUBO PORTASUBSTANCIAS

El modelo más utilizado es un tubo corriente, de vidrio, tipo tubo de ensayo, pero con el fondo plano y de caras paralelas. El extremo abierto adopta a veces forma de cuerno, cuando el tubo va a ir colocado horizontalmente. A este tipo se le da el nombre de tubo de Wood, por ser este investigador (72) el primero que lo utilizó para el estudio de la fluorescencia.

El cierre del extremo abierto debe hacerse siempre mediante tapones de vidrio esmerilado. Jamás deben utilizarse tapones de corcho o de goma que harían que la muestra resultase fluorescente. La ventana transparente puede soldarse al tubo, o simplemente puede fijarse mediante un pegamento adecuado, siempre que previamente nos aseguremos que no lo disuelve la substancia a investigar.

Todas las partes del tubo que no tengan substancia y a las que no llegue directamente luz de la lámpara, es conveniente cubrirlas de una capa negro mate, que impida la entrada en el espectrógrafo de luz directamente reflejada.

Las dimensiones del tubo son muy variadas, oscilan entre 200 a 250 mm de largo y 2 a 20 mm de diámetro, todo depende del tipo de fuente empleada, y de la cantidad de substancia de que se disponga. Cuando ésta es pequeña, presenta

más ventajas el montaje vertical, ya que la parte de tubo sin llenar se puede enmascarar fácilmente, p. ejem, con papel negro; cosa que no nos permite la disposición horizontal; a menos de emplear un tubo de menor diámetro, que no siempre es conveniente .

Por otro lado, el empleo de un montaje vertical exige el uso de un espejo o un prisma de reflexión total, lo que supone siempre una cierta pérdida en la cantidad de luz difundida.

Las modificaciones introducidas en el tubo portamuestras, están relacionadas con el tipo de substancia a estudiar (73); si se trata de gases véase (53) y (54), si son substancias a bajas temperaturas (74) y (75), si se trata de sales fundidas (50).

En los últimos años se han hecho esfuerzos por disminuir la cantidad de substancia necesaria para realizar un espectro, a este respecto véase (49), (76), (77), (78) y sobre todo el trabajo de Schröder (79), que sólo requiere de 0,05 a 0,5 g de substancia, esto se logra con células especiales de reflexión múltiple (78).

II.-4 ENFOQUE DE LA LUZ DISPERSADA

Dada la débil intensidad del efecto Raman, hay que poner especial atención en obtener la iluminación más efectiva del espectrógrafo. Un estudio general sobre esta cuestión fué realizado por Nielsen (80,81). Sus fórmulas están basadas en la óptica geométrica, suponiendo la rendija suficientemente ancha para no tener en cuenta la difracción; comprenden los diversos casos que se pueden presentar en la práctica.

Posteriormente Hansen (82, 83, 84), propuso una deducción simple de las ecuaciones de Nielsen, aplicándolas a unos cuantos montajes particulares. Esto, más o menos, es lo que han hecho casi todos los investigadores que han construido su propio aparato Raman, aportándose algunas fórmulas nuevas (76) a las dadas por Nielsen.

También nosotros hemos realizado un estudio óptico con referencia en nuestro sistema. A continuación resumimos nuestro razonamiento ayudándonos de la figura 3.

En primer lugar y siguiendo a Nielsen, creemos de la mayor utilidad el empleo de una lente condensadora, pues aparte de salvarse las dificultades de montaje, el insertar una lente permite que llegue al espectrógrafo luz de otros puntos que no sean sólo de la superficie PT más próxima a la rendija

O'R'.

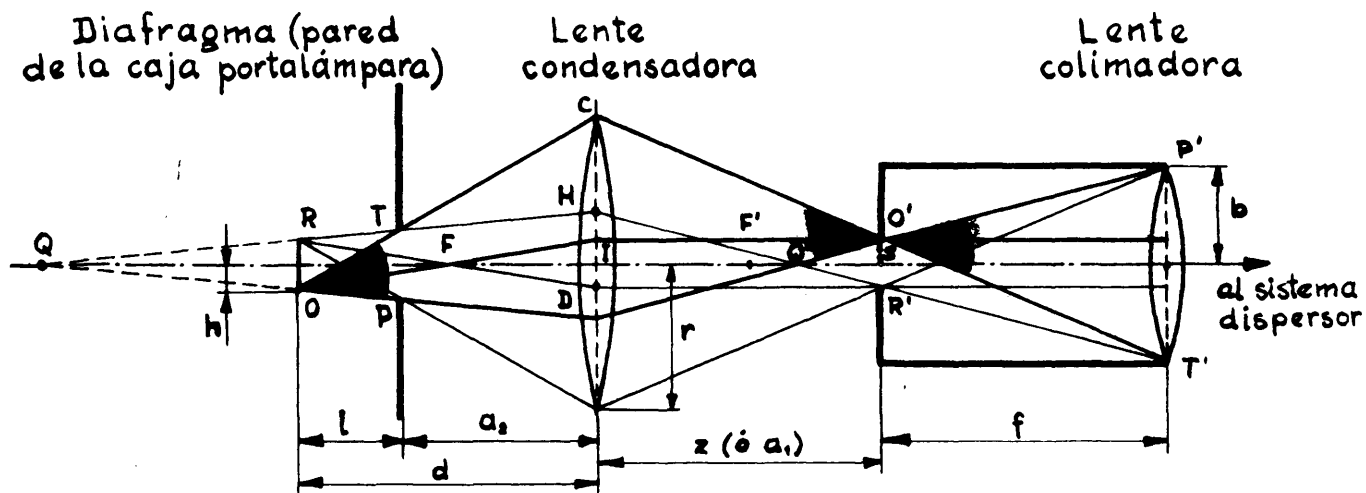
El haz luminoso de máxima amplitud útil, que puede recibir un punto de la rendija, tal como O; será el abarcado por la lente colimadora, o sea el P'O'T'. Este punto de la rendija es imagen de un cierto punto O (del tubo porta muestras) al que corresponde un ángulo de radiación TOP, y como O' es el punto más "alto" de la imagen, sobre la rendija, también será O el más bajo del objeto luminoso. Luego el haz luminoso CO'D que llega a O' es el máximo aprovechable para formar la imagen O; siempre que la lente condensadora lo abarque completamente y que el punto luminoso O pueda radiar luz que llene ese ángulo.

Si disminuimos la altura de la rendija, ya no entra en el espectrógrafo toda la luz procedente de O, que se desperdiciaría. Si por el contrario, aumentamos la altura de la rendija, entrarán en el espectrómetro (al través de los extremos superior e inferior de la rendija) imágenes parásitas de puntos más bajos que el O, tal como el E, y de otros simétricos de estos con respecto al eje óptico. Por tanto g y h han de guardar la exacta proporción de objeto a imagen:

$$\frac{h}{s} = \frac{d}{z} \quad (\text{II-4-1})$$

y también cumplirán la ecuación de los focos conjugados.

fig. 3



Figs:3 y 4.- Corte vertical esquemático del sistema óptico de enfoque de la luz dispersada .

El tubo Raman debe estar comprendido entre TP y RO. Está sombreado el máximo haz de luz procente de un punto O , que abarca la lente condensadora.

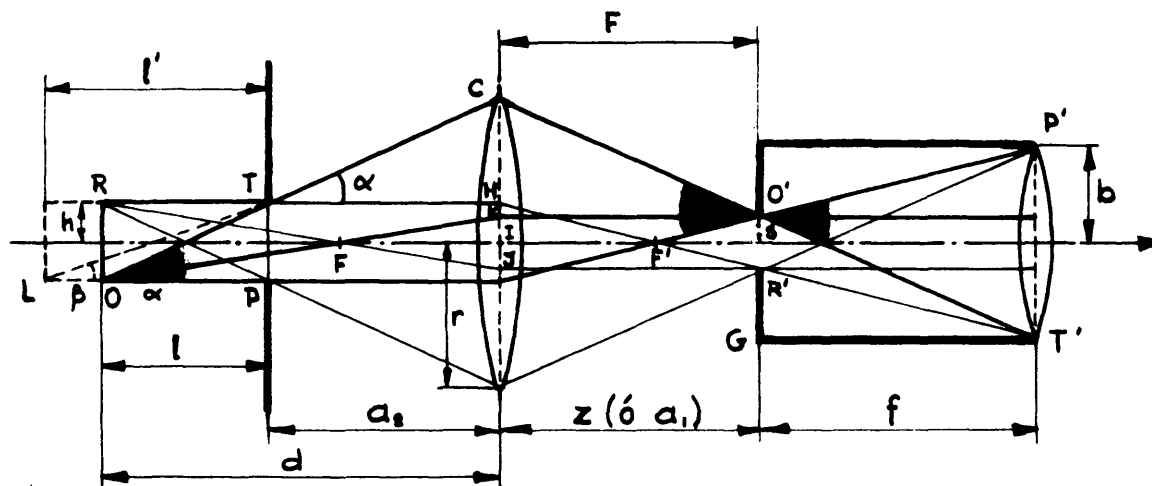


fig. 4

El punto R no es más que el simétrico del O con respecto al eje óptico, con él podríamos hacer un razonamiento análogo y nos saldrían los rayos que hemos dibujado con trazo más fino.

Se ha dibujado un diafragma en el plano donde se cortan los haces procedentes de los puntos O y R, para resaltar que ningún rayo que exceda del contorno de ese diafragma podrá llegar a la colimadora.

Obsérvese que los rayos que proceden o se cruzan en T y P, convergen en T' y P', es decir colimador y diafragma son conjugados. Por tanto las rectas \overline{PO} y \overline{TR} consideradas como objetos tienen como imágenes la P'O' y T'R'. Con lo que las dimensiones del diafragma TP y del plano luminoso RO quedan geométricamente determinadas (ec. II-4-1) por las dimensiones del diámetro de la lente colimadora, la altura de la rendija y la distancia entre ambas.

Ningún punto que quede fuera de las rectas \overline{TR} y \overline{PO} puede enviar rayos que penetren en la rendija. Estas rectas se cortan en el punto Q, que tiene por imagen el Q'.

Aún suponiendo que se diese al tubo la longitud suficiente para abarcar el punto Q, todo el líquido fuera del espacio RQO no enviaría luz al espectrógrafo. La convergen-

cia de las rectas \overline{TR} y \overline{PO} se evita alejando el punto Q al infinito con lo que su conjugado Q' coincide con F', y la fig. 3 se transforma en la fig. 4.

De esta figura se deducen las fórmulas que nos interesan; en los triángulos semejantes HF'I y R'T'G:

$$\frac{F}{h} = \frac{f}{b-s} \therefore F = \frac{fh}{b-s} \quad (\text{II-4-2})$$

y a su vez comparados con el triángulo HR'J :

$$\frac{z}{s+h} = \frac{F}{h} = \frac{f}{b-s} \therefore z = \frac{f(s+h)}{b-s} \quad (\text{II-4-3})$$

$$z = \frac{s+h}{h} F \quad (\text{II-4-3'})$$

En los triángulos CO'K y O'T'G.

$$\frac{r-s}{z} = \frac{b+s}{f} \therefore r = z \frac{b+s}{f} + s \quad (\text{II-4-4})$$

o substituyendo en (II-4-3)

$$r = \frac{2bs + h(b+s)}{b-s} \quad (\text{II-4-5})$$

entiéndase que este r es un valor mínimo.

Con II-4-1 y 3, o 3' obtenemos

$$d = \frac{fh(s+h)}{s(b-s)} \quad (\text{II-4-6}) \quad \text{y} \quad d = \frac{s+h}{s} F \quad (\text{II-4-6'})$$

también de la relación de magnitudes de objeto-imagen:

$$\frac{h}{a_2} = \frac{b}{f+s} \quad a_2 = \frac{h(f+z)}{b} \quad (\text{II-4-7})$$

o también substituyendo z y poniéndole en función de F :

$$a_2 = \frac{h(b+h)}{b(b-s)} f \quad (\text{II-4-7'}) \quad \text{y} \quad a_2 = \frac{b+h}{b} F \quad (\text{II-4-7''})$$

Por último el valor de $l = d - a_2$, con II-4-3' y 7''

$$l = \frac{h(b-s)}{bs} F \quad (\text{II-4-8}) \quad \text{y} \quad l = \frac{h^2}{bs} f \quad (\text{II-4-8'})$$

Si el tubo portamuestras contiene un líquido de índice de refracción n , los rayos que salen oblicuamente se refractarán a la salida, como se muestra en la parte izquierda de la figura 4, y así el rayo TC, no proviene de O sino de L. Por tanto la longitud l' utilizable del tubo, es superior a la l que se calculó suponiendo que el rayo luminoso no se desviaba al salir del tubo; en la figura $2h = l \operatorname{tg} \alpha$, y también $2h = l' \operatorname{tg} \beta$; $l \operatorname{tg} \alpha = l' \operatorname{tg} \beta$, y si los ángulos ^{pequeños} α y β son pequeños, es decir si l es grande comparado con h , pueden substituirse las tangentes por los senos:

dad de substancia es pequeña, debe colocarse la lente condensadora junto a la rendija, con lo que $h = s$, y la base frontal del tubo portamuestras pegado a la lente.

Otros autores (64, 85) recomiendan también este último montaje, pero suprimiendo la lente, si se dispone de suficiente cantidad de substancia y se quieren estudiar líneas Raman muy débiles, pero teniendo buen cuidado de eliminar luz que no haya sido dispersada molecularmente, pues la luz parásita hace aumentar la intensidad del fondo continuo.

Debido a que la imagen de la luz difundida, que se proyecta sobre el plano de la rendija es aproximadamente circular, sólo una pequeña fracción de luz es aprovechada, ya que la rendija suele ser bastante estrecha para aumentar la resolución.

Hay sistemas ópticos especiales (49), denominados divisores de imágenes, que recogen la luz que incidiría a la izquierda o a la derecha de la rendija y la hacen pasar por encima o por debajo de la que incide directamente. De este modo es posible iluminar una altura considerablemente mayor. Basta luego colocar delante del detector una lente cilíndrica para que el espectro recobre su altura normal

pero con una intensidad mucho mayor.

Tiene el inconveniente de que suele aumentarse el efecto de curvatura de las líneas en el plano focal, con lo que se hace necesario utilizar rendijas de salida curvas o sistemas compensadores adecuados.

II-5 SISTEMA DISPERSOR

Mediante el sistema dispersor se separa en sus longitudes de onda constituyentes, la radiación que sale por el fondo del tubo Raman. Más como su intensidad es débil se imponen algunas condiciones especiales en el sistema a utilizar, que varían según que vaya a realizarse un registro fotográfico o fotoeléctrico. En efecto, en tanto que con la técnica fotográfica la magnitud importante es la intensidad de iluminación de la placa fotográfica, en el caso de detección fotoeléctrica lo que importa es el flujo luminoso total que incide sobre el detector.

La primera condición pues, es que el espectrógrafo ha de ser muy luminoso. La luminosidad de un espectrógrafo, como luego veremos ec. (II-5-7'), es proporcional a la apertura relativa de su lente de cámara: A'/f^2 , siendo A' la superficie eficaz de esta lente y f su distancia focal. La luminosidad puede aumentarse haciendo aumentar A' y disminuir f , sin embargo, A' está determinada casi siempre por el tamaño del sistema dispersivo y no puede aumentarse indefinidamente sin que el precio del sistema aumente mucho más aprisa. Por otro lado, si se disminuye f disminuye también la dispersión del sistema, (ecII-5-2 de la pag. siguiente) de modo que, en definitiva es necesario buscar "compromiso entre luminosidad y dispersión. Con espectrógrafos de prismas

el único medio de aumentar la dispersión, conservando una apertura razonable, es multiplicar el número de prismas, pero esto supone también una limitación a la rapidez del espectrógrafo a causa de las inevitables pérdidas por reflexión, absorción y difusión. Además, al aumentar las reflexiones se puede aumentar también el fondo continuo, lo cual es especialmente grave en el caso de la espectroscopia Raman. De todos modos los espectrógrafos de prismas para uso en espectroscopia Raman contienen siempre dos o tres prismas, y un sistema colimador de focal pequeña.

Se considera "normal" un espectrógrafo Raman con una apertura relativa ($f/f/D$), siendo D el diámetro de la lente) de $f/6$, aunque se han empleado para fines especiales espectrógrafos tan rápidos como $f/1,5$ o tan cerrados como $f/20$ en caso de querer disponer de gran dispersión. Para estudiar espectros Raman de gases se han utilizado aparatos mucho más cerrados todavía; Welsh y colb., por ejemplo, han empleado lentes de cámara hasta $f/42$, combinadas con un espectrógrafo con dos prismas de vidrio en montaje de Littrow. El poder de resolución de este aparato era del orden de 1cm^{-1} .

También se han construido algunos aparatos que emplean redes de difracción, (49) y (76).

Por poder dispersivo de un espectrógrafo (86) se en

La dispersión angular de P prismas, depende de sus índices de refracción n , y viene dada por.

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2P \operatorname{sen} \alpha / 2}{\sqrt{1 - n^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (\text{II-5-3})$$

La variación del índice de refracción con la longitud de onda puede calcularse a partir de la fórmula de interpolación de Hartmann, que da buenos resultados para pequeños intervalos:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{n - n_0} \quad n = n_0 + \frac{C}{\lambda - \lambda_0} \quad (\text{II-5-4})$$

de donde

$$\frac{dn}{d\lambda} = - \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^2} \quad (\text{II-5-4'})$$

Un factor que influye en la resolución e intensidad de las líneas es la anchura e de la rendija. Una rendija demasiado amplia nos hace perder resolución, si por el contrario es demasiado estrecha perdemos intensidad. Un término medio es la rendija

$$e = \frac{\lambda f_1}{2 a} \quad (\text{II-5-5})$$

siendo f_1 la distancia focal de la lente colimadora y λ la longitud de onda a la que trabajamos por término medio.

Aunque la fórmula anterior sirve de indicación, sugiere dar rendijas de anchura muy pequeña para espectroscopia Raman, con lo que muchas líneas por ser muy poco intensas no las veríamos, hay pues que abrir más la rendija aunque perdamos resolución.

La rendija óptima de cada aparato, debe en realidad determinársela uno mismo con ensayos adecuados.

En el caso de emplear una rendija de anchura g nos quedarían solapadas las bandas comprendidas en el intervalo $\lambda + \Delta\lambda$, a $\lambda - \Delta\lambda$, donde $\Delta\lambda$ viene dado aproximadamente por:

$$\Delta\lambda \approx \frac{gm}{f_1 d\theta/d\lambda} \quad (\text{II-5-5'})$$

como se deduce de la ecuación II-5-5 siendo m un factor que tiene en cuenta que el rayo incidente no lleve el ángulo de desviación mínima, con lo que a la salida, supuesto monocromático para simplificar, saldría ensanchado. Cuando el ángulo de incidencia es mínimo, $m = 1$.

Una característica interesante de todo sistema dispersor en su eficacia luminosa que depende de todos sus elementos ópticos en conjunto, tales como rendijas lentes y prismas. Consideramos brevemente esta característica.

A) Eficacia Luminosa:

En la fig. 5 se da un esquema de sistema dispersor, adaptado a registro fotoeléctrico. Ayudándonos con este esquema vamos a dar la deducción de la energía luminosa que incide sobre el fotodetector (76, 87, y 94).

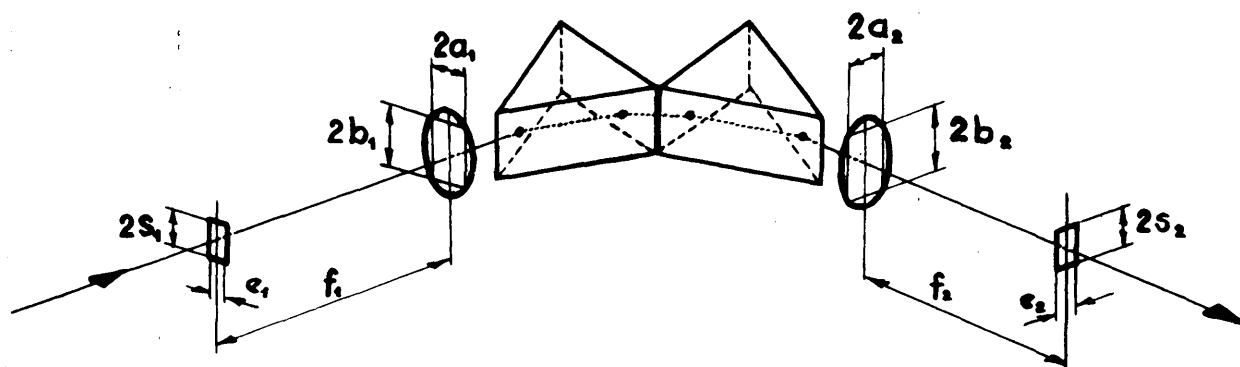
Suponemos que la luz que viene del tubo Raman se enfoca (Sec. II-4) de modo que se hallen llenas de luz toda la superficie de la rendija y toda la abertura del colimador, el flujo de luz útil, comprendida en un intervalo de longitudes de onda $\Delta\lambda$, que entra en el espectrógrafo y atraviesa la lente colimadora, viene dado por:

$$\Phi_1 = B_\lambda \cdot e_1 (2s_1) \omega \quad (\text{II-5-7})$$

siendo B_λ el brillo de la rendija de entrada, y ω el ángulo sólido abarcado simultáneamente por la rendija y la colimadora; el significado de los otros símbolos está indicado sobre la figura.

En primera aproximación $\omega = 4a_1 b_1 / f_1^2 = A' / f_1^2$, siendo A' la superficie de la apertura eficaz del sistema óptico y f_1 la focal del colimador. Con lo que (II-5-7) queda como

$$\Phi_1 = B_\lambda e_1 (2s_1) A' / f_1^2 \quad (\text{II-5-7'})$$



$2s_1$, $2s_2$: Altura de las rendijas de entrada y de salida
 e_1 , e_2 : Anchura " " " " " "
 f_1 , f_2 : Focales de las lentes colimadora y de cámara
 $2a_1$, $2b_1$: Anchura y altura eficaces de la lente colimadora
 $2a_2$, $2b_2$: " " " " de cámara

fig:5.- Gráfico para la discusión de la Eficacia luminosa del sistema dispersor.

La notación es la misma que la de las figuras 3 y 4 , salvo que los elementos que preceden a los prismas llevan el subíndice 1 , para distinguirlos de los que van después que llevan un 2 .

desviación mínima o muy próximo a su valor con lo que $\underline{m} = 1$; éste es el caso más corriente en los espectrógrafos.

Introduciendo en II-5-8 las relaciones II-5-9 y 10, se obtiene:

$$\mathcal{I}_2 = B_\lambda \cdot T \cdot A' \cdot (2s_1/f_1) \cdot (d\theta/d\lambda) \cdot (\Delta\lambda)^2 \quad (\text{II-5-11})$$

La expresión anterior puede aún ponerse en una forma más explícita, si se expresa B_λ en función del coeficiente de difusión k_λ de la sustancia, de la longitud eficaz del tubo Raman l' y de la eficacia I_s del sistema de iluminación de la muestra. En este caso:

$$\mathcal{I}_2 = (k_\lambda l' \cdot I_s) T \cdot A' \cdot (2s_1/f_1) (d\theta/d\lambda) (\Delta\lambda)^2 \quad (\text{II-5-12})$$

En esta expresión, $k_\lambda l'$ es característico de la muestra, I_s lo es de la fuente excitatriz, $(\Delta\lambda)^2$ es el término que depende de la fuente espectral escogida, y

$$\mathcal{L} = T \cdot A' \cdot (2s_1/f_1) (d\theta/d\lambda) \quad (\text{II-5-13})$$

denominado índice de calidad caracteriza las constantes del espectrómetro, (los autores Michel y Duyckaerts (94) lo denominan "figure de mérite").

Por tanto la expresión de la energía luminosa que es enfocada sobre el elemento detector es:

$$\dot{\Phi}_2 = k_{\lambda} \cdot l \cdot I_g \cdot \mathcal{C}(\Delta\lambda)^2 \quad (\text{II-5-12'})$$

Si en la ecuación (II-5-12) substituímos el valor l s/f que nos da la ecuación II-4-8", resulta que el flujo $\dot{\Phi}_2$ es proporcional al cuadrado del radio del tubo portamuestras y por tanto a su sección, cosa lógica,. Por otro lado, al eliminar se la longitud del tubo, parece deducirse que a igualdad de volumen interesa emplear tubos portamuestras del mayor diámetro posible, siempre que cumplan las ecuaciones de la sección anterior.

El factor de transmisión T es muy importante, Stamm y Salzmann (76) proponen para estimarlo los siguientes valores semiempíricos:

a) La transmisión de una superficie aire-vidrio, es, bajo incidencia normal, igual a 0,99 o 0,96 según el vidrio esté o no azulado

b) La transmisión de p superficies aire-vidrio de otros tantos prismas, supuesto un ángulo de incidencia próximo a 56° , vale $(1+0,92^p)/2$ para superficies azuladas y $(1+0,82^p)/2$ para superficies no azuladas.

c) La pérdida por absorción puede estimarse en el 3,6% en cada cm de material atravesado para la radiación de 4500 \AA , con lo que si se atraviesan y cm, la transmisión será de $0,964^y$. La absorción de las lentes puede despreciarse frente a la de los prismas.

El factor total T es el producto de los factores calculados teniendo en cuenta a), b) y c).

B) Conversión de un espectrógrafo en monocromador

Para transformar un espectrógrafo en espectrómetro o monocromador se debe colocar en el plano focal del espectrógrafo una rendija de salida, la rendija fotométrica.

Hay dos tipos de sistemas, los de rendija fija y los de rendija móvil. En los primeros, o bien se hace girar al elemento dispersivo como en (27, 49, 63 y 88), o el que gira es un espejo plano colocado entre la lente de cámara y el plano focal, como en (94). En los de rendija móvil, lo que se hace es desplazar ésta a lo largo del plano focal.

La anchura de la rendija de salida depende del objeto del registro. Será todo lo estrecha que sea posible si se desea fotometrar el contorno de las líneas Raman. Si sólo se desea determinar la posición de estas líneas, se puede abrir

la rendija todo lo necesario para que incida sobre el detector un máximo de flujo luminoso, cuidando, sin embargo, que no resulte excesivamente grande, reduciendo innecesariamente la relación línea-fondo.

En general, para registrar el espectro Raman de un líquido se emplean rendijas fotométricas comprendidas entre 5 y 10 cm^{-1} . Para investigaciones sobre el contorno de las líneas, o de espectros Raman de gases, las rendijas necesarias pueden ser tan pequeñas como 1 cm^{-1} o menos.

La curvatura de las líneas en el plano focal obliga frecuentemente a utilizar rendijas curvas. Si estas están bien ajustadas a la forma de las líneas Raman es posible utilizar toda la altura útil del sistema espectral, sin pérdida de resolución, con la consiguiente ventaja desde el punto de vista del flujo luminoso efectivo.

II.-6 DETECTOR FOTOELECTRICO

Rank y colaboradores (23) fueron los primeros que montaron una instalación para espectroscopia Raman, con detección fotoeléctrica, en 1946. Durante los diez años siguientes se publicaron más de 20 trabajos sobre instalaciones para registro fotoeléctrico, construidas en el laboratorio. Muchas de estos trabajos los hemos citado ya anteriormente, y se reseñan en (8), pag. 52.

Las corrientes que cabe esperar en las células fotoemisoras cuando la luz incidente es muy débil son tremendamente pequeñas. Además salvo que se emplee algún tipo de obturador periódico o "chopper", las corrientes son continuas o difíciles de amplificar (91). Esta situación se ha superado con el empleo de fotomultiplicadores, que son células fotoemisoras en las cuales los electrones arrancados al cátodo son atraídos por una serie de electrodos secundarios sucesivos, llamados dinodos, a potencial creciente.

Si el coeficiente de emisión secundaria es mayor que la unidad y su valor medio lo suponemos 5, quiere decir que en cada dinodo se liberan unas 5 veces el número de electrones que sobre sí inciden. Si el fotomultiplicador es de 9 etapas como el de la fig. 6, la ganancia o número de electrones que incidirán sobre el ánodo es 5^9 , es decir, del orden de 10^6 . Por tanto, se puede obtener una corriente de salida correspondiente a un millón de electrones por cada electrón primario; no obstante, éste es sólo un valor teórico, siendo varias las causas que le modifican, como indicamos a continuación

A) Sensibilidad espectral.— Es la razón entre la corriente de salida y la energía luminosa incidente captada por el cátodo, Suele darse en $\mu\text{Amp}/\mu\text{Wat}$ o en $\mu\text{Amp}/\text{lumen}$, para un cierto "color" especificado por su longitud de onda en el vacío o al menos una estrecha banda de frecuencias, ya que la emisión varía bastante con la frecuencia de la luz incidente.

El manantial luminoso patrón, con el cual se suele establecer comparaciones (89), es el filamento de W de una lámpara con gas que opere a una temperatura tal que su espectro de energía radiante sea el del cuerpo negro a 28549K dado por la ley de distribución de Planck. En la fig 7, se muestra la distribución de energías con las diferentes longitudes de onda para un filamento de W que opere a esa temperatura de color.

La naturaleza del revestimiento catódico influye sobre la sensibilidad espectral, variando bastante de unos materiales a otros; en la fig 7, se representa la curva de respuesta espectral para la superficie Cs-Sb del tubo 1P21 de la RCA.

La corriente de salida de un tubo fotomultiplicador queda impurificada por el ruido o variaciones parásitas de corriente, debidas a que el flujo inicial es muy pequeño y las variaciones del comportamiento electrónico, que siempre

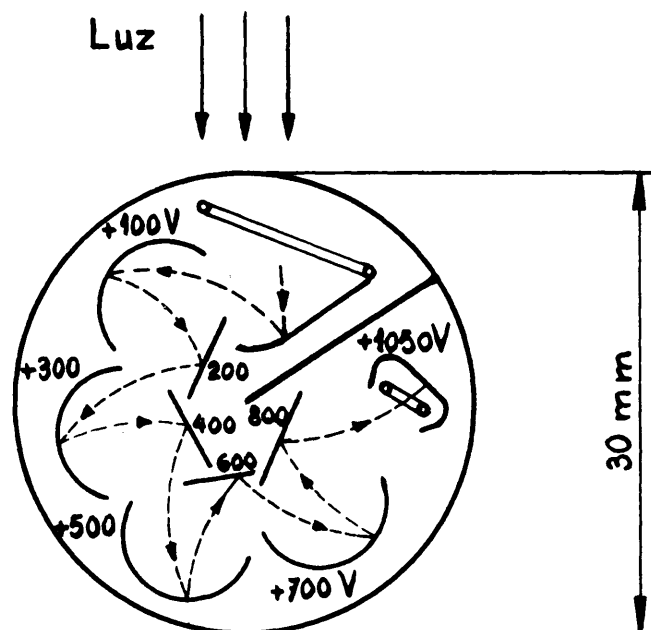


fig:6.-

Corte esquemático de un tubo fotomultiplicador de 9 etapas.
Tensión total de trabajo 1050 V , repartidos escalonadamente .

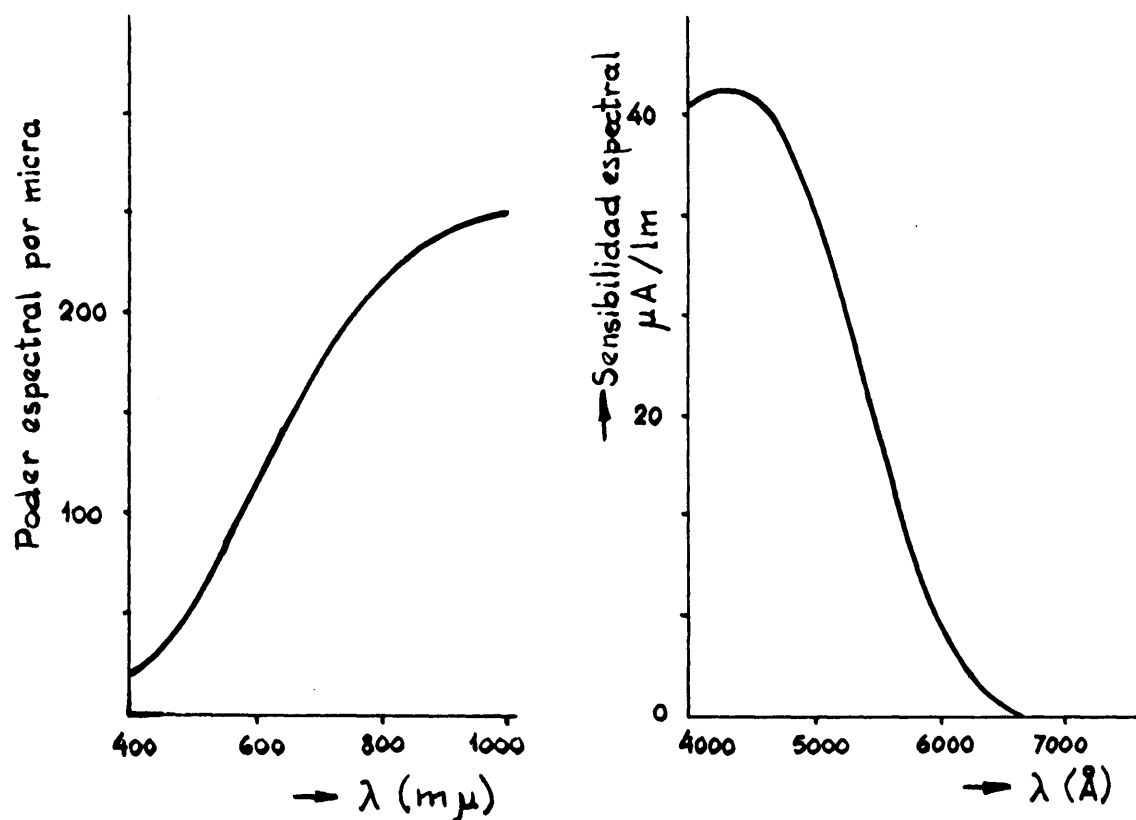


fig:7

Izq. : Radiación relativa de un filamento de W a la temperatura de color de 2854 °K.

Dcha. : Respuesta espectral de la superficie catódica Sb-Cs del T.M.E. 1P21 , según catálogo de la R.C.A.

se dan, se notan relativamente más.

Si δ es el nº de etapas del tubo, la razón señal/ruido inicial, aparecerá al final multiplicada por el coeficiente $\sqrt{\delta-1/\delta}$. Si $\delta=9$, el coeficiente vale 0,89, y la relación se ha empeorado, es decir el ruido ha aumentado.

Otro factor que falsea el verdadero valor de la respuesta del T.M.E. es la llamada corriente negra, o corriente que circula en el tubo conectado a la tensión de alimentación aunque sobre el fotocátodo no incida luz alguna. El origen principal de esta corriente negra, inevitable, es debido a la agitación térmica de los electrones en el metal.

Engstrom (92) considera varias otras causas adicionales, evitables en parte, tales como la naturaleza de la cubierta de vidrio y su posible humedad, que induce pérdidas de corriente desde los dinodos, igual le ocurre a todo el aislamiento en general; por eso se recomienda (90) parafrasear la base del tubo y la boquilla con todas las conexiones. Estas pérdidas se designan como pérdidas óhmicas.

Si se comunican al fototubo tensiones demasiado elevadas, se originan transportes de corriente por iones positivos de gas, debidos a la imperfección del vacío, lo que puede estropear las capas de los distintos dinodos y ocasionar

la destrucción del tubo. Esta corriente de ionización, también contribuye a la corriente negra.

Pero la contribución más importante es la corriente por emisión termoiónica desde los dinodos, que resulta posible, a pesar de operarse a temperatura próxima a la ambiente, a causa de la baja energía de extracción de estas superficies. No es una corriente constante sino que tiene sus fluctuaciones o ruido, pudiendo quedar enmascarado en él alguna señal luminosa de pequeña intensidad. Durante la incidencia luminosa los dinodos suelen calentarse bastante, pues algo de energía cinética de los electrones suele transformarse en calor, aumentando el flujo de la corriente termoiónica.

Para aumentar la relación señal-ruido, es decir hacer una disminución relativa de las fluctuaciones de la corriente negra más las del ruido, unas veces se ha construido un sistema amplificador adecuado (94). Otras veces se ha refrigerado el tubo, indicándose (93) que no se pueden disminuir las fluctuaciones de la corriente negra por debajo del ruido luminoso, cosa que se alcanza ya a la temperatura de la nieve carbónica. Kemp y colaboradores (48) opinan que con las lámparas del tipo Toronto se alcanza ya esta condición para la temperatura ambiente. Es inútil refrigerar el tubo, si la amplitud del ruido registrado disminuye al dejarlo en oscuridad completa.

Una gran ventaja de los tubos fotomultiplicadores, cuando trabajan en la región de saturación, en la que todos los electrones emitidos a causa de una determinada intensidad luminosa son atraídos por el ánodo, es que su corriente de sa

lida varía linealmente con la intensidad luminosa; lo que confirma la ecuación de Einstein para la emisión fotoeléctrica.

A los tubos fotomultiplicadores se les suele designar abreviadamente por las siglas T.M.E. o tubo multiplicador de electrones.

B) Tiempo de respuesta del sistema detector

El tiempo de respuesta del sistema detector, generalmente limitado por el amplificador o por el aparato registrador, puede especificarse mediante la llamada constante de tiempo del sistema.

La corriente que sale del fototubo es llevada al voltímetro amplificador, pero entre ambos se intercala en serie una elevada resistencia R y un condensador C , su objeto es que el impulso discontinuo no desaparezca totalmente sin dar tiempo a reaccionar al voltímetro y registro. Por tanto, el circuito resistencia-capacidad actúa como un freno o amortiguador en la transmisión de los cambios de tensión o "señal" procedente del T.M.E.

Todo cambio de tensión provoca una carga o descarga del condensador, cuyas armaduras cierran su circuito al través de la resistencia. Pero el proceso de carga o descarga de una capacidad C , mediante una resistencia R , sigue la ley

exponencial

$$V = V_0 + (E - V_0) (1 - e^{-\frac{t}{RC}})$$

donde V es la tensión variable del condensador, V_0 su valor inicial y E la nueva tensión que se aplica al través de la resistencia.

El condensador no alcanza la nueva tensión E más que al cabo de un tiempo t teóricamente infinito ($t = \infty$) en que $e^{-\infty} = 0$ y $V = V_0 + (E - V_0) (1 - 0) = E$.

Cuando el exponente de e alcance valores de -1 , -2 , -4 , etc... la tensión del condensador habrá adquirido respectivamente el 63 %, el 86 %, el 99 %, etc. del incremento total E de tensión. Esto corresponde a los tiempos: $t_1 = RC$, $t_2 = 2RC$, $t_4 = 4RC$, etc. El valor

$$t_1 = R(\text{ohm}) \cdot C(\text{farad}) = \frac{V(\text{volt})}{I(\text{Amp})} \cdot \frac{Q(\text{culomb})}{V(\text{volt})} = \frac{Q(\text{culomb})}{I(\text{amp})} = t(\text{seg})$$

es la constante de tiempo τ del circuito o red de transmisión.

Un impulso de tensión que dure al menos $4RC$, seg, será transmitido prácticamente íntegro; en cambio un impulso que durara $0,1RC$ se extinguiría sin haber transmitido más que el 0,095 % de su tensión total. Esto tiene la ventaja de permitirnos eliminar el ruido, si empleamos constantes de tiempo elevadas ya que aquél se manifiesta como señales de muy breve

duración, sin embargo, tiene el inconveniente de que señales muy próximas salgan como una sola, dada la lentitud del sistema para reaccionar.

El hecho de que el inscriptor nunca señale la tensión verdadera, puede imponer una seria restricción en la exactitud de los valores medidos para las intensidades de las bandas y las posiciones de los máximos de estas líneas o bien puede obligar a aumentar considerablemente el tiempo necesario para realizar la toma de un espectro.

Si las bandas Raman tuvieran intensidades comparables, su anchura fuese constante y no hubiese superposición de bandas, sería posible determinar una corrección porcentual aplicable a todas las bandas registradas. Por otra parte, las razones de intensidades observadas serían verdaderas. Pero como esta circunstancia no se da, generalmente, se debe estudiar en cada caso las condiciones más adecuadas para el registro.

C) Montaje del detector fotoeléctrico

En general, para su utilización es preferible que permanezca estático, en una posición determinada; de este modo se podrá estar seguro que se ilumina siempre la misma zona del fotocátodo, evitando las posibles fluctuaciones de sensibilidad resultantes de iluminar distintas zonas de su

superficie. De todas formas esto puede evitarse con un mecanismo cuidadoso.

En cuanto a la alimentación del detector interesa que sea lo más estable posible, para que no introduzca variaciones en la señal. Actualmente se encuentran estabilizadores comerciales electrónicos, con una constancia del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ de la tensión total.

II.-7 AMPLIFICACION

Como paso intermedio entre la señal y el registro gráfico, se emplea un amplificador que usualmente pertenece a uno de los tres tipos siguientes.

- a) Amplificador de c.c., la mayor parte de las veces electrónico. Su principal inconveniente es la deriva del cero a causa de las dificultades de aislamiento en el amplificador, y la variación de la corriente negra con la temperatura en el T.M.E. Ha sido utilizado entre otros por (49), (88), (90) y (95).
- b) La señal de salida del T.M.E. es una c.c. que es conmutada mecánicamente, amplificada con ayuda de un amplificador de c.a. y rectificada posteriormente mediante el sistema conmutador. Ha sido utilizado por (67).
- c) Amplificador de c.a. sintonizado en combinación con un obturador de luz, que unas veces es mecánico y otras se hace que la propia fuente sea pulsante. La iluminación del tubo es interrumpida a la misma frecuencia que se ha sintonizado el amplificador, de este modo puede seleccionarse la banda en que sea mayor la relación señal-ruido. Al estrechar la banda aumenta el tiempo de respuesta del amplificador, por lo que no se puede extremar este procedimiento.

Los amplificadores de c.a. tienen el inconveniente de

que no es fácil conseguir una respuesta lineal; además tienen la desventaja de que en caso de modulación mecánica de la luz incidente, se suele reducir a la mitad la intensidad media de esta luz. Sin embargo tienen posibilidades de aumentar la relación señal-ruido, y son eliminadas las derivas del cero tanto del detector como del amplificador, a causa de que la única señal amplificada es la debida a la radiación incidente interrumpida.

Amplificadores de c.a. han sido descritos por (37), (71), (93), (94), (96) y (97).

II.-8 REGISTRO GRAFICO

De la discusión hecha en el apartado II-6 B, sobre el tiempo de respuesta del sistema detector, se llega a la conclusión de que si se desea que las características medidas en el espectro sean no sólo reproducibles y transferibles entre distintos laboratorios sino también correctas, el espectro, debe registrarse a una velocidad suficientemente lenta para que la pluma pueda alcanzar casi íntegro el valor correspondiente de la señal; en la práctica, para que la medida de la intensidad de una raya sea igual al 99,7% de su valor real, es conveniente (94) que la constante de tiempo no sobrepase la quinta parte del tiempo de barrido de la porción máxima de la banda, considerada como de intensidad constante.

Si se quiere predecir teóricamente la velocidad de barrido apropiada para una constante de tiempo, se necesita una expresión analítica para el contorno de intensidad de la línea. Cálculos de este tipo han sido intentados por Stamm y Salzman (76) y Luther y colb. (71). Dada la diversidad de formas y anchuras de las líneas Raman, se hace casi imposible llegar a una solución general. Probablemente lo más indicado es emplear un método empírico, como los propuestos por Stamm y Salzman. Por ejemplo, se puede tomar la señal producida cuando se coloca el detector, estáticamente, sobre el máximo de una de las líneas más intensas y más finas que aparezcan en el espectro que se va a registrar. Entonces, conservando siempre la misma velocidad de barrido, se toman varios registros de esta línea con diferentes constantes de tiempo, para determinar la constante de tiempo más alta que da todavía una señal aceptable. El producto de la velo-

cidad de barrido y de la constante de tiempo así determinada, no debe ser sobrepasada en lo sucesivo, cuando se registra el espectro en cuestión.

Schubert (101) encontró que los errores se hacen mínimos cuando se cumple la relación:

$$\frac{v \cdot \tau}{a} \approx 0,25$$

siendo v la velocidad de barrido en $\text{cm}^{-1}/\text{seg}$, τ la constante de tiempo en seg. y a la anchura de la rendija en cm^{-1} .

En definitiva, pues, cuando se desee obtener el espectro de una sustancia desconocida se puede hacer un primer espectro de orientación con una velocidad relativamente grande y una constante de tiempo pequeña. Después, y especialmente si se desean medidas de intensidades, se debe registrar de nuevo el espectro, con las precauciones antes indicadas y con una velocidad de registro más lenta, que pueda permitir el empleo de una constante de tiempo mayor.

II-9. POLARIZACION DE LAS LINEAS RAMAN

Si se ilumina una substancia en un tubo Raman, con un rayo de luz natural que incida en dirección normal al eje del tubo, la luz difundida en la dirección del eje se encuentra que está más o menos polarizada.

Para explicar lo que antecede nos ayudaremos de la fig. 8. Una molécula está situada en el punto O, sobre ella en dirección y incide un rayo de luz, que es una haz de ondas polarizadas linealmente en todas las direcciones transversales posibles. Sus vectores eléctricos representativos son perpendiculares a la dirección de incidencia. De estos, sólo se han representado los paralelos a los ejes x y z , ya que todos los demás los podemos suponer descompuestos en estas dos direcciones.

En el caso más general de molécula anisótropa, ésta se polarizará quizá en todas direcciones del plano xy y nada en la dirección y , pero cuando se coge un conjunto de moléculas orientadas al azar respecto a los tres ejes de coordenadas, aparece también una componente del momento inducido en la dirección y . En definitiva los vectores eléctricos \vec{E}_x y \vec{E}_y inducirán las componentes del momento \vec{M}_x , \vec{M}_y y \vec{M}_z , que en general tienen distinto módulo.

Si la observación de la luz dispersada se hace a lo largo del eje z sólo las componentes \vec{M}_x y \vec{M}_y contribuirán a

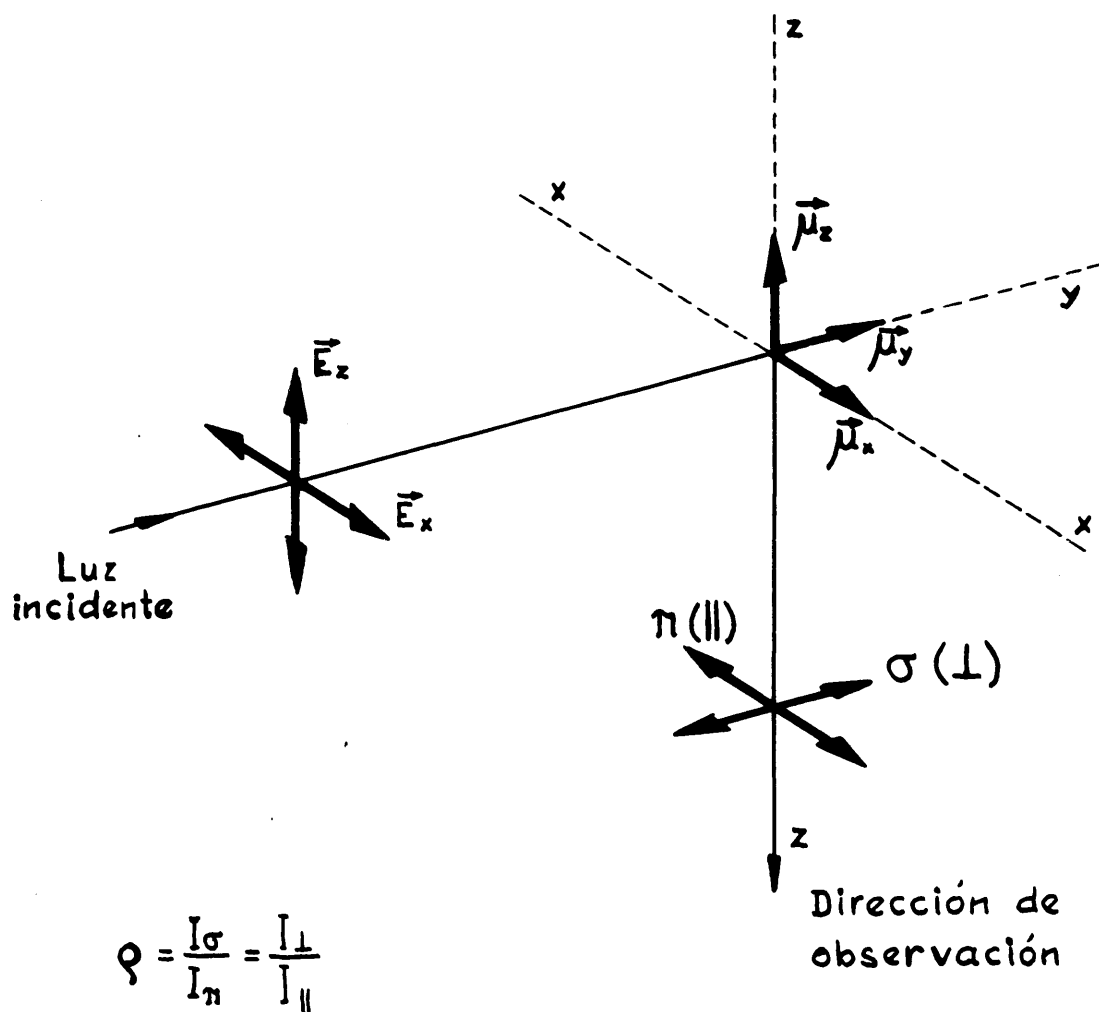


fig:8.- Polarización de la luz dispersada .

$\sigma(\perp)$ y $\pi(\parallel)$ son las componentes de la luz dispersada, perpendicular y paralela al plano xz .

la dispersión observada, puesto que un dipolo oscilante no ~~ra-~~
 dia en la dirección de su oscilación.

La luz observada puede ser analizada en las dos com-
 ponentes de intensidades $I(\sigma)$ polarizada en el plano yz o
 $I(\pi)$ en el plano xz . A la relación $\rho = I(\sigma)/I(\pi)$, (II-9
 -1) se le llama grado o factor de polarización.

La anterior notación es debida a Kohlrausch, mientras
 que Herzberg emplea $\rho = I(\perp)/I(\parallel)$, referida al plano xz , o
 al vector eléctrico incidente,

Otros autores (9), en cambio lo refieren a la dirección
 del rayo incidente, con lo cual $\rho = I(\parallel)/I(\perp)$. Pero con cual-
 quiera de las notaciones el valor de ρ sigue siendo el mismo
 y es universal.

El elipsoide de polarizabilidad representado por α ,
 tiene dos características que son invariantes con respecto a
 la orientación del elipsoide. Se trata del valor medio $\bar{\alpha}$ (otros
 autores α_s) que es la media aritmética de los tres valores prin-
 cipales de α :

$$\bar{\alpha} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{II-9-2})$$

y da una estimación aproximada del tamaño del elipsoide. El
 otro invariante es la anisotropía γ , definido por

$$\gamma^2 = \alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2 - \alpha_{xx}\alpha_{yy} - \alpha_{xx}\alpha_{zz} - \alpha_{yy}\alpha_{zz} \quad (\text{II-9-3})$$

Si $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ el elipsoide da una esfera, la molécula es isotrópica, y $\gamma = 0$. La anisotropía mide lo que se separa el elipsoide de la esfera.

El tensor de polarizabilidad derivada tiene análogos invariantes, α' y γ' (o β'), que son las derivadas de la polarizabilidad media y de la anisotropía respectivamente, con respecto a la coordenada normal en la configuración de equilibrio.

Antes de profundizar más, veamos el caso particular de moléculas polarizables isotropas. Sólo se inducirán los momentos M_x y M_z pero no el M_y , con lo cual el observador sólo recibe $I(\pi)$, luz polarizada en el plano xz . Por tanto $\rho = 0$.

Ninguno de los dos tipos extremos discutidos anteriormente se presenta en la realidad, e incluso lo corriente son moléculas que tengan vibraciones de tipos intermedios entre los dos extremos, que se designan por D para las despolarizadas (tipo anisótropo) y por P para las polarizadas (tipo isotropo). El valor extremo de ρ para el tipo P es el $\rho = 0$. Veamos ahora el valor extremo para las D.

Puede demostrarse (9) y Placzek (1934) fué el primero, que el grado de despolarización de la luz dispersada Raman, cuando se promedian todas las orientaciones de la molécula, viene dado por:

$$\rho = \frac{6\gamma'^2}{45\alpha'^2 + 7\gamma'^2} \quad (II-9-4)$$

Si la vibración no es totalmente simétrica el efecto de alguna operación de simetría es cambiar el signo de la q ordenada normal q , en cambio el efecto sobre el elipsoide de polarizabilidad es mover sus ejes pero no cambiar su tamaño, los valores principales permanecen constantes, es decir $\alpha=0$, y en general $\gamma' \neq 0$, con lo que $\rho = 6/7 = 0,857$ diciéndose que la línea Raman es despolarizada. Si la simetría requiere que también $\gamma' = 0$, entonces la línea Raman es prohibida. Cuando la vibración es totalmente simétrica, las operaciones de simetría no modifican a q , los ejes del elipsoide permanecen fijos, pero los valores principales cambian; consecuentemente $\alpha' \neq 0$; $\gamma' \neq 0$, $\rho < 6/7$ y la línea es polarizada; sólo si la molécula es isotrópica $\gamma' = 0$ y $\rho = 0$, siendo la línea totalmente polarizada.

A) Medida del factor de polarización: Suele medirse colocando filtros cilíndricos de "Polaroid" alrededor del tubo portasubstancias. Si I_{par} , e I_{per} , son intensidades de las bandas - cuando se utilizan polaroides que transmiten respectivamente los vectores eléctricos orientados paralela (par) y perpendicularmente (per), al eje del tubo Raman o dirección de observación, entonces :

$$\rho_{\text{obs}} = I_{\text{par}}/I_{\text{per}}$$

Pero ρ_{obs} difiere bastante de ρ_{ver} , debido principalmente: a) Que las dos hojas de Polaroid no sean igualmente eficaces; b) Que las intensidades de las bandas hayan sido medidas como altura en el máximo y no como área bajo la curva; c) Que todos los espectrógrafos y espectrómetros reflejan en distinta cantidad las componentes paralela y perpendicular de la luz; d) Que el tubo fotomultiplicador 1P21 tiene diferente sen

sibilidad espectral para estas componentes; e) La más importante, que en la práctica una parte de la radiación incide sobre el tubo de la muestra oblicuamente y debe hacerse una corrección por este error de convergencia.

La oblicuidad de la radiación incidente, puede ser reducida insertando pantallas muy próximas y paralelas entre sí, perpendiculares al tubo Raman; pero esto disminuye grandemente la intensidad de iluminación.

Diversos autores se han ocupado de este problema, sobre todo (16), (17), (18) y (19). Para la mayoría de los propósitos es suficiente con una corrección gráfica, que da una buena aproximación. En este método iniciado por Bernstein y Allen se representan las polarizaciones observadas o aparentes (ρ_{obs}), en función de las polarizaciones verdaderas (ρ_v ó ρ_n) medidas para las mismas líneas Raman cuidando de eliminar todas las causas de error.

Se obtiene de este modo una recta de calibrado, que puede utilizarse posteriormente para la medida de los factores de polarización de estas sustancias.

Koningstein y Bernstein (20) han obtenido una ecuación para corregir el factor de polarización de los efectos combinados de convergencia de la luz incidente y del índice de refracción de la muestra:

$$\rho_{calculado} = T \cdot \rho_{verd} \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2}\right) + T \frac{\sin^2 \theta}{n^2} \quad (II-9-5)$$

donde $\bar{\theta}$ es un ángulo medio de incidencia, n el índice de refracción de la muestra y T es un factor de transmisión, que tiene en cuenta otros varios coeficientes de transmisión que dependen del sistema óptico del espectrómetro y de las películas de polaroid para un montaje determinado.

Los valores de $\bar{\theta}$ y T pueden obtenerse de medidas sobre bandas de polarización conocida, por ejemplo $\rho = 0$ para la vibración totalmente simétrica de las moléculas tetraédricas simétricas tales como Cl_4C , Cl_4Si , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, etc, en ellas la ecuación (II-9-5) se transforma en;

$$\rho_{\text{calc.}} = \frac{T \sin^2 \bar{\theta}}{n^2} \quad (\text{II-9-6})$$

Análogamente para bandas en que $\rho_{\text{teórico}} = 6/7$, la ecuación (II-9-5) se transforma en

$$\rho_{\text{calc.}} = \frac{6}{7}T + \frac{T \sin^2 \bar{\theta}}{7 n^2} \quad (\text{II-9-7})$$

En la práctica, de II-9-6 y 7 se puede obtener T y $\sin^2 \bar{\theta}$ usando por ejemplo las bandas a 459 cm^{-1} y 317 cm^{-1} del Cl_4C , utilizando después (II-9-5) para calcular ρ de otra banda de una sustancia problema.

II.10 INTENSIDAD DE LAS LINEAS RAMAN

La intensidad absoluta teórica de una banda Raman depende de una manera complicada de la polarizabilidad de la molécula, por variar con el cuadrado de la integral

$$\int \Psi_{ao} (\Delta\alpha_{ij}) \Psi_{av} dV \quad (II-10-1)$$

Este cálculo se ha hecho sólo para unas pocas moléculas sencillas. Su interés radica no sólo en la confirmación de los datos experimentales, que dependen de muchos factores instrumentales y operativos,, sino en que es necesario para un estudio del cambio de la polarizabilidad con la coordenada normal.

Como intensidad absoluta observada de una banda se toma el área definida por el eje de frecuencias y la curva $i(\nu)$, que mide la intensidad registrada para cada frecuencia ν :

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} i_{\nu} d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} i(\nu) d\nu \quad (II-10-2)$$

Este área ha de referirse a unas condiciones de iluminación especificadas. La intensidad absoluta integrada es ya de por sí independiente de todos los efectos instrumentales que producen sólo un cambio en el contorno de las líneas Raman, pero que no afectan al flujo luminoso que puede llegar al receptor, tales como repartición de energía de la línea excitatriz, dispersión del aparato, función de rendija del apar

to espectral, etc.

La medida de las intensidades absolutas requiere el uso de un patrón cuya intensidad por molécula sea conocida por cálculo previo (21). Una posibilidad es la medida de la razón entre la intensidad de las líneas Raman y la Rayleigh, en este método (22) y (23), es necesario restar la intensidad de fondo del tubo vacío y utilizar un filtro de absorción para debilitar la línea Rayleigh a causa de la gran diferencia de intensidad entre ésta y las líneas Raman. Otro método fué propuesto por Golden y Crawford que utilizan la línea de rotación pura $J = 1 \rightarrow 3$ del H_2 , como patrón. Este método es más conveniente para medidas rutinarias porque es independiente de la intensidad del ruido de fondo y está libre de posibles errores por cambios en el filtro de absorción, habiéndose obtenido resultados satisfactorios sólo con gases, hace un par de años.

Pero hace ya más de veinte años (24), que se pensó que la aplicación práctica de la espectroscopía Raman requería que las intensidades publicadas en algún trabajo pudieran ser utilizadas por otros investigadores empleando otro tipo de montaje, aún sabiendo que aquellas no eran las intensidades verdaderas. Hubo pues que buscar algo más cuantitativo que la escala arbitraria de 0 a 10, útil en espectroscopía de emisión, pero estimada visualmente. Esto sólo se conseguía empleando una escala relativa de intensidades, que eliminará al máximo factores instrumentales tales como fuente de radiación, transmisión y luminosidad del aparato empleado, altura y anchura de las rendijas de entrada y salida, etc... El procedimiento más emplea-

do en la actualidad para dar una medida relativa de la intensidad de las líneas Raman, consiste en la relación de alturas entre una banda desconocida (d) y una banda patrón (p), registradas ambas en las mismas condiciones, a este cociente se le denomina coeficiente de difusión (k_A^v) de una línea Raman (v) de la substancia A, (26) y (27). Su uso está muy extendido, al menos en trabajos de tipo cualitativo, e incluso es suficiente para obtener correlaciones entre efectos estructurales e intensidad de las líneas Raman, siempre que su medida se realice con determinadas precauciones y se corrija por un cierto número de factores que dependen de las condiciones de operación.

El coeficiente de difusión no es más que una aproximación ya que la verdadera intensidad relativa se define como cociente de las áreas bajo las bandas:

$$I_{\text{Rel}} = I_{\text{Relativa}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} i_d(v_d) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} i_p(v_p) dv} \quad (\text{II-10-3})$$

más todavía depende de una serie de factores instrumentales que examinaremos posteriormente.

La banda patrón más utilizada hasta ahora es la $\nu=458,4$ cm^{-1} del Cl_4C , debida a la vibración simétrica de tensión C-Cl, que empezaron usando Rank y sus colaboradores y que la costumbre ha establecido. Su empleo no es del todo satisfactorio por ser fuertemente polarizada y tener asimetría y estructura fina

debido a la presencia de los isótopos de aloro, lo que hace difícil el relacionar el coeficiente de difusión con la intensidad integrada, cuando se realiza por comodidad la anterior medida en vez de ésta.

También han sido propuestos como patrones el S_2C por Stamm (28), pero tiene sus inconvenientes, o la banda a 801cm^{-1} del ciclohexano. Los investigadores rusos, prefieren sobre todo la banda a 313cm^{-1} del Cl_4C , que es despolarizada, lo cual la hace mucho menos sensible al error de convergencia.

Las correcciones instrumentales, se han realizado modernamente sobre una base teórica, tratando de buscar ecuaciones que las abarquen a todas. El estudio más amplio, que se sigue utilizando, es el de Bernstein y Allen (16), hecho en 1953, que abarca a los autores anteriores. Después se han hecho algunas discusiones complementarias o aplicadas a casos particulares como son (17), (18), (29), (30), (31), y (32).

El fundamento teórico se apuya en la expresión deducida por Placzek para la intensidad de las líneas Raman, de una substancia gaseosa iluminada con luz natural y en condiciones ideales, resultando ser proporcional a la siguiente expresión:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} i(\nu) d\nu \propto \frac{(\nu_0 - \nu)^4 \left(1 - e^{-(1.44 \nu/T)}\right)^{-1} N}{\nu} (4\alpha'^2 + 12\gamma'^2) \quad (\text{II-10-4})$$

siendo ν_0 la frecuencia en cm^{-1} de la luz incidente, N el n°

de moléculas difusoras. ν el desplazamiento en cm^{-1} de la línea Raman respecto a la Rayleigh a la que se suele denominar frecuencia Raman y que algunos autores representan por $\Delta\nu$; T es la temperatura absoluta y α' y χ' la derivada respecto a la coordenada normal en la posición de equilibrio de la polarizabilidad media y de la anisotropía respectivamente.

La expresión obtenida por Bernstein y Allen para la "intensidad patrón" (integrada) o intensidad relativa de una banda Raman es referida a la 458 cm^{-1} del Cl_4C tomada como 1,00. La intensidad observada debe corregirse como indica la siguiente expresión:

$$\frac{I_{\text{verd}}}{1 + \rho_{\text{verd}}} = \frac{I_{\text{obs}}}{1 + \rho_{\text{obs}}} \cdot \sigma_{\nu} \cdot R_{\nu} \cdot n^2 =$$

(II-10-5)

$$= \text{const.} \cdot \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} (1 - e^{-(1,44\nu/T)})^{-1} \cdot (45\alpha'^2 + 7\chi'^2)$$

Por tanto, la intensidad relativa, I_{rel} , para la que Brandmüller y Moser proponen el nombre de "coeficiente de difusión corregido relativo" está dada por:

$$I_{\text{rel}} = \frac{I_{\nu}}{I_{458}} \cdot \frac{1 + \rho_{458}}{1 + \rho_{\nu}} \cdot \frac{n^2}{n^2_{\text{Cl}_4\text{C}}} \cdot \frac{\sigma_{458}}{\sigma_{\nu}} \cdot \frac{M}{d} \left(\frac{d}{M} \right)_{\text{Cl}_4\text{C}} \cdot \frac{\nu}{458}$$

(II-10-6)

$$\left(\frac{\nu_0 - 458}{\nu_0 - \nu} \right)^4 \cdot \frac{1 - e^{-(1,44\nu/T)}}{1 - e^{-(1,44 \cdot 458/T)}} = \frac{(45\alpha'^2 + 7\chi'^2)_{\nu}}{(45\alpha'^2 + 7\chi'^2)_{458}}$$

siendo $I_{\nu} = \int_{\text{banda}} i_{\nu} d\nu$, donde i_{ν} es la intensidad medida

a la frecuencia (número de ondas) ν , e I_{458} es la intensidad integrada de la banda patrón, ρ y ρ_{458} son los respectivos factores de despolarización observados, n y n_{Cl_2} son los índices de refracción, ∇ corrige la variación con la frecuencia de la sensibilidad del detector (en la sección IV indicamos como se determina), M es el peso molecular, d la densidad ν (o $\Delta\nu$) el desplazamiento Raman en cm^{-1} , ν_0 el número de ondas de la línea excitatriz en cm^{-1} y T la temperatura absoluta. Los investigadores ingleses emplean el símbolo S para I_{rel} .

Como se desprende de la ecuación (II-10-5), la expresión original (II+ 10-6) de Bernstein y Allen llevaba un término R_v para corregir las pérdidas por reflexión, que posteriormente se ha suprimido.(33).

Los estudios teóricos sobre intensidades de las bandas sólo utilizan las intensidades integradas, o área bajo bandas aisladas, pero en la práctica las bandas se solapan y se acostumbra a utilizar la medida de las intensidades en el máximo o coeficiente de difusión K_A^ν de Rank.

Esta medida depende de todas las magnitudes que pueden afectar a la forma o perfil de las líneas Raman, y ni siquiera es exactamente proporcional a la intensidad integrada aún en el caso de bandas con el mismo contorno pero con distintos valores de esta intensidad. Entre los factores que afectan al contorno de las bandas, y por tanto la relación entre ambas magnitudes, están la forma verdadera de la línea Raman, la anchura finita de la línea excitatriz, la función de rendija del

aparato espectral, la anchura de la rendija de salida y las condiciones de registro (velocidad de registro, constante de tiempo, etc.).

La influencia de todos o algunos de estos factores ha sido considerada en distintos trabajos, tales como (16), (17), (18).

**III.- DISEÑO Y MONTAJE DEL ESPECTROMETRO
RAMAN**

Para describir nuestro montaje seguiremos el mismo orden que en la sección anterior, que ya esquematizamos en la fig. 2.

III.-1 FUENTE LUMINOSA

La parte esencial de esta fuente es la lámpara de mercurio helicoidal, del tipo Toronto. Como hemos citado anteriormente, esta es una lámpara de baja presión, debiendo poseer por tanto, un sistema de refrigeración, que permita mantener la presión de vapor de mercurio, en la espiral, por debajo de 10^{-3} mm de Hg. Un requisito importante respecto al funcionamiento de la lámpara, en cuanto a su duración, es que el mercurio empleado para el llenado de los electrodos sea lo más puro posible. Al mismo tiempo, es también importante que la presión de gases residuales en el interior de la lámpara sea lo más baja posible, como norma, del orden de 10^{-6} mm de Hg. Esto nos ha presentado, por tanto, los problemas de montar un sistema de purificación de mercurio y un sistema productor de alto vacío, así como la instalación de medidores de vacío adecuados. Por otra parte, se debió proceder también al montaje de un sistema de alimentación eléctrica y de un sistema de encendido.

Construida la lámpara, para su utilización es preciso instalarla en un sistema de reflexión difusa, que lleve a

su vez acoplados un sistema de termostatización y de soporte para las muestras y el filtro.

A) Descripción y construcción de la lámpara

La parte de vidrio de esta lámpara ha sido construída en el taller de soplado del Instituto "Rocasolano", conforme a los planos que reproducimos en la fig 9. Esta constituida por un tubo cilíndrico, de 25 mm de diámetro exterior y 1,5 m de longitud total, de vidrio Pyrex, enrollado en forma helicoidal, cerrado 4,5 vueltas. El espesor del vidrio utilizado es de 2 mm, el diámetro interior libre de la hélice es de 6,5 a 7 cm, siendo la separación media entre cada dos espiras de unos 3 mm (necesaria a fin de evitar un excesivo calentamiento que pudiese conducir al deterioro del vidrio).

Los electrodos, que como hemos dicho son de mercurio, están contenidos en dos depósitos cilíndricos de vidrio Pyrex, cada uno de los cuales está en comunicación con uno de los extremos de la hélice. Las conexiones eléctricas se establecen mediante dos alambres de wolframio de 3 mm de diámetro, soldados a los depósitos. Estos depósitos contienen sendos refrigerantes interiores dispuestos en serie por los que se hace circular agua procedente de un termostato exterior. En la parte media de la hélice se ha soldado un tercer electrodo de wolframio de 1 mm de diámetro que se utiliza para el cebado de la lámpara.

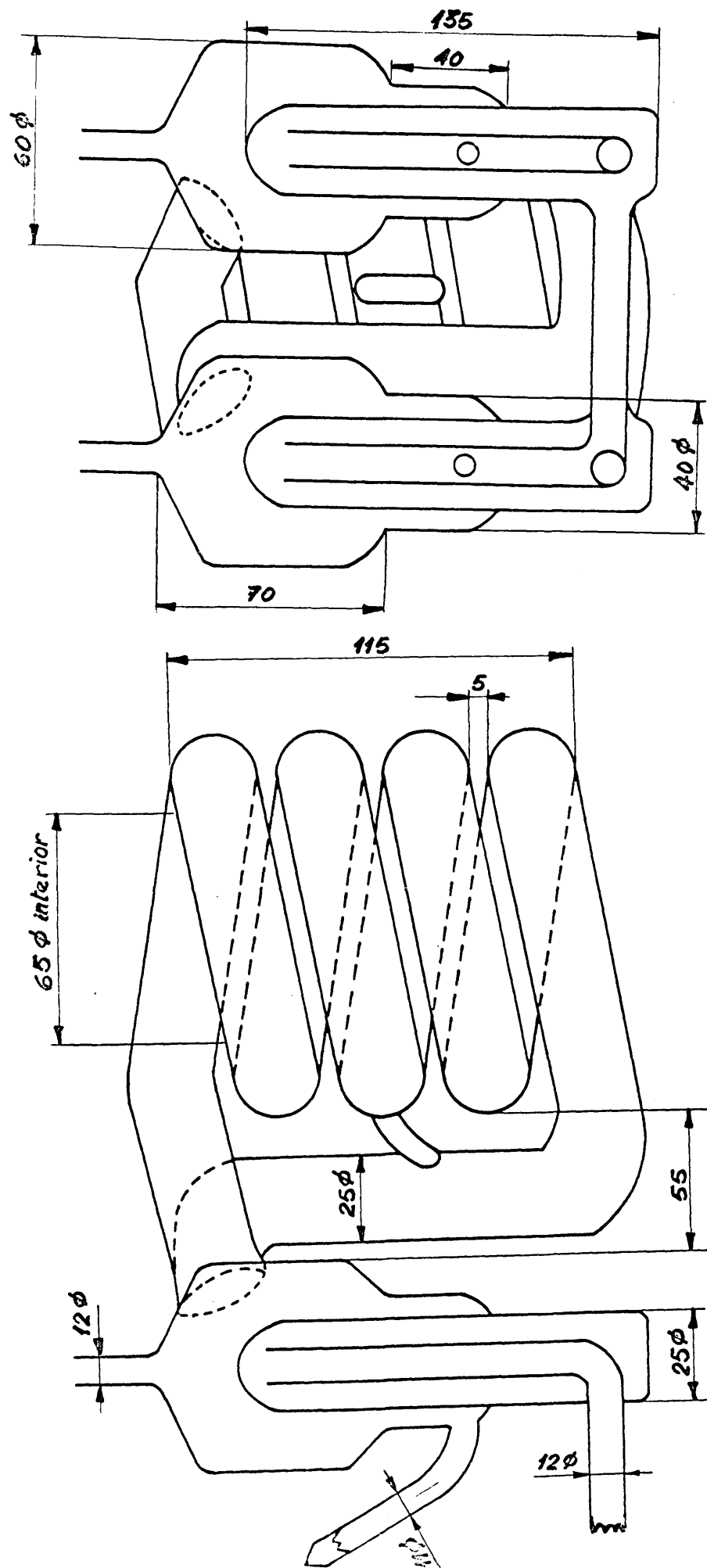


Fig:9.- Esquema para la construcción de una lámpara de mercurio tipo Toronto.

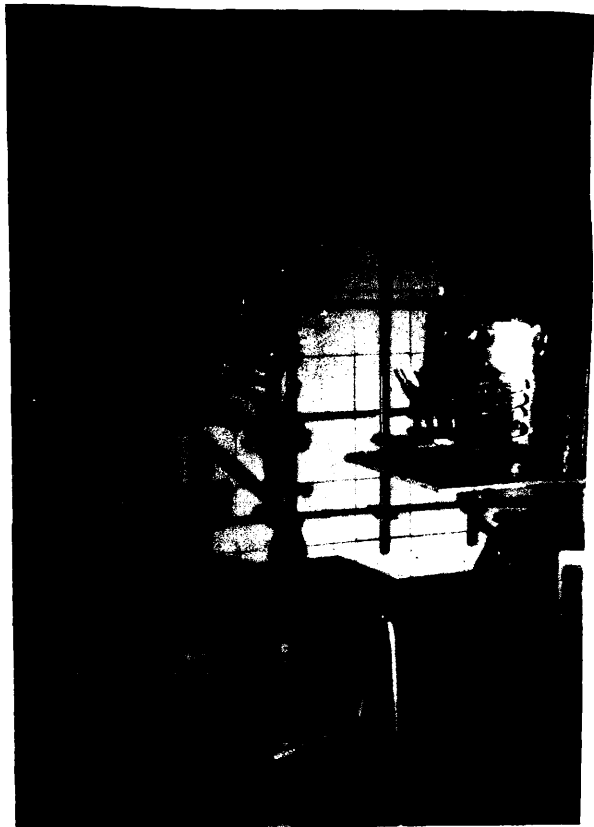


Fig.10.- Instalación de vacío

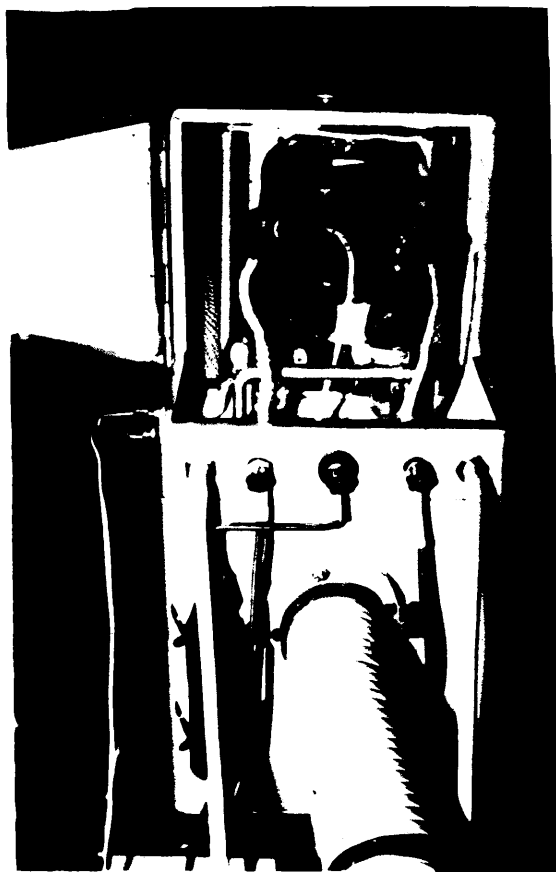


Fig.12.- La lámpara ya construída dentro de su caja

tado ser $1,5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg/mm. La principal razón que nos llevó a utilizar este tipo de manómetro fué que con él no se mide la presión parafál de mercurio, sino sólo la presión parcial de los gases no condensables. Esta consideración es importante en nuestro caso, ya que en el recipiente a evacuar (la lámpara para Raman) se trata de eliminar todos los gases y vapores que no sean mercurio, reduciendo su presión parcial hasta un valor del orden de 10^{-6} mm de Hg. Estas presiones pueden medirse mediante nuestro aparato siempre que entre los gases constituyentes no se encuentre el vapor de agua, por lo que es necesario proceder a una desgasificación cuidadosa antes de llenar de mercurio los depósitos que constituirán los electrodos.

El mercurio de los electrodos de la lámpara se ha purificado cuidadosamente (100). En primer lugar, siguiendo el método habitual, tras de filtrarlo se hizo pasar el mercurio por cuatro columnas de lavado, conteniendo respectivamente, ácido nítrico al 10% con nitrato mercuríco, agua destilada, acetona y agua destilada. Estas operaciones de lavado se repitieron cinco veces, y posteriormente se sometió al mercurio a dos destilaciones en vacío. Por este procedimiento se purificaron 18 Kg. de mercurio, la mayor parte del cual se ha utilizado para llenar la bomba de difusión del aparato de vacío y el manómetro tipo MacLeod para la medida de la presión.

Los 6 Kg de mercurio de los electrodos se destilaron

otras tres veces consecutivas en vacío, en un sistema cerrado, acoplado directamente a la lámpara Toronto. Durante estas destilaciones, se calentaba todo el sistema de destilación, haciendo al mismo tiempo vacío, para conseguir una completa desgasificación. Para este objeto se construyeron sendas gu-fas adaptadas a los depósitos de mercurio y un horno eléctrico, en cuyo interior se dispuso la lámpara Raman. Una vez desprendida la capa superficial de agua se procedió a la destilación en cascada del mercurio, para lo cual se calentó con un horno el primer depósito mientras que el segundo se enfriaba con aire para facilitar la condensación del mercurio. El resto de la instalación se mantuvo a unos 200°C para evitar que los gases desprendidos con la destilación se adsorbiesen de nuevo. Se repitió la operación dos veces destilándose el mercurio de un depósito a otro, finalmente, de la misma manera se procedió a llenar los electrodos de la lámpara.

Para cerrar los tubos de vidrio, manteniendo el vacío, se acostumbra a prepararlos con estrangulamientos convenientes, realizándose la operación de cerrado con el soplete. La presencia de estos estrangulamientos supone una pérdida en el grado de vacío que se puede lograr. Con objeto de evitar la necesidad de estos estrangulamientos, hemos usado un sistema distinto para el cerrado de los tubos: una resistencia eléctrica, alojada en un tubo cerámico de dobles paredes, abierto longitudinalmente, se adapta al tubo que se va a cerrar y

se aísla exteriormente con cinta de amianto; por medio de un autotransformador variable se puede regular la calefacción haciendo muy sencillo el conseguir un cerrado perfecto, totalmente controlado y sin necesidad de estrangulamientos.

Una vez desgasificado el conjunto de la lámpara y destilado el mercurio en los correspondientes depósitos, se cerraron todos los tubos excepto uno de los que ponen en comunicación cada depósito de mercurio con el sistema de vacío. Se conectaron los electrodos a una fuente de c.c. a 220V intercalando una resistencia variable de 10 Ω y 20 Amp., y después se calentó el recinto en que habíamos situado la lámpara mediante dos resistencias de calefacción (750W en total), al tiempo que se había circular por los electrodos agua a 80° C y se enfrió con aire líquido un atrapador de Hg, entre la bomba difusora y la lámpara. En estas circunstancias se aplicó al electrodo auxiliar de encendido una tensión de 15000 V generados por un sencillo detector de fugas, iniciándose de este modo el arco.

Regulando la resistencia intercalada se pudo mantener en funcionamiento el arco con una corriente de 12 A, al tiempo que se producía una destilación forzada de la lámpara hacia el atrapador del mercurio. De este modo la presión de ga-

ses residuales que leíamos en el manómetro MacLeod debía ser bastante superior a la existente dentro de la lámpara.

Terminada la construcción de la lámpara y sin separarla de la instalación de vacío, se realizaron diversas pruebas. Se comprobó que para el encendido es necesario calentar previamente la lámpara a unos 120°C, siendo la temperatura de refrigeración de los electrodos de unos 80°C. La intensidad de corriente de la descarga se puede regular entre 7 y 20 Amp. mediante el reostato de regulación, la tensión entre los electrodos variaba entre 55 y 120 Voltios. La temperatura en el interior de la espiral variaba desde unos 100 a 150°C.

Después de 12 horas de operación, y sin interrumpir el arco, se procedió a cerrarla con el mismo procedimiento indicado anteriormente. Cerrada ésta, el arco se mantuvo y pudo ser iniciado de nuevo fácilmente en días sucesivos.

B) Su montaje

Para alojar la lámpara y sus accesorios se ha diseñado y construido una caja metálica esquematizada en la fig. 11 y reproducida fotográficamente en la fig. 12.

La caja está dividida en dos departamentos mediante

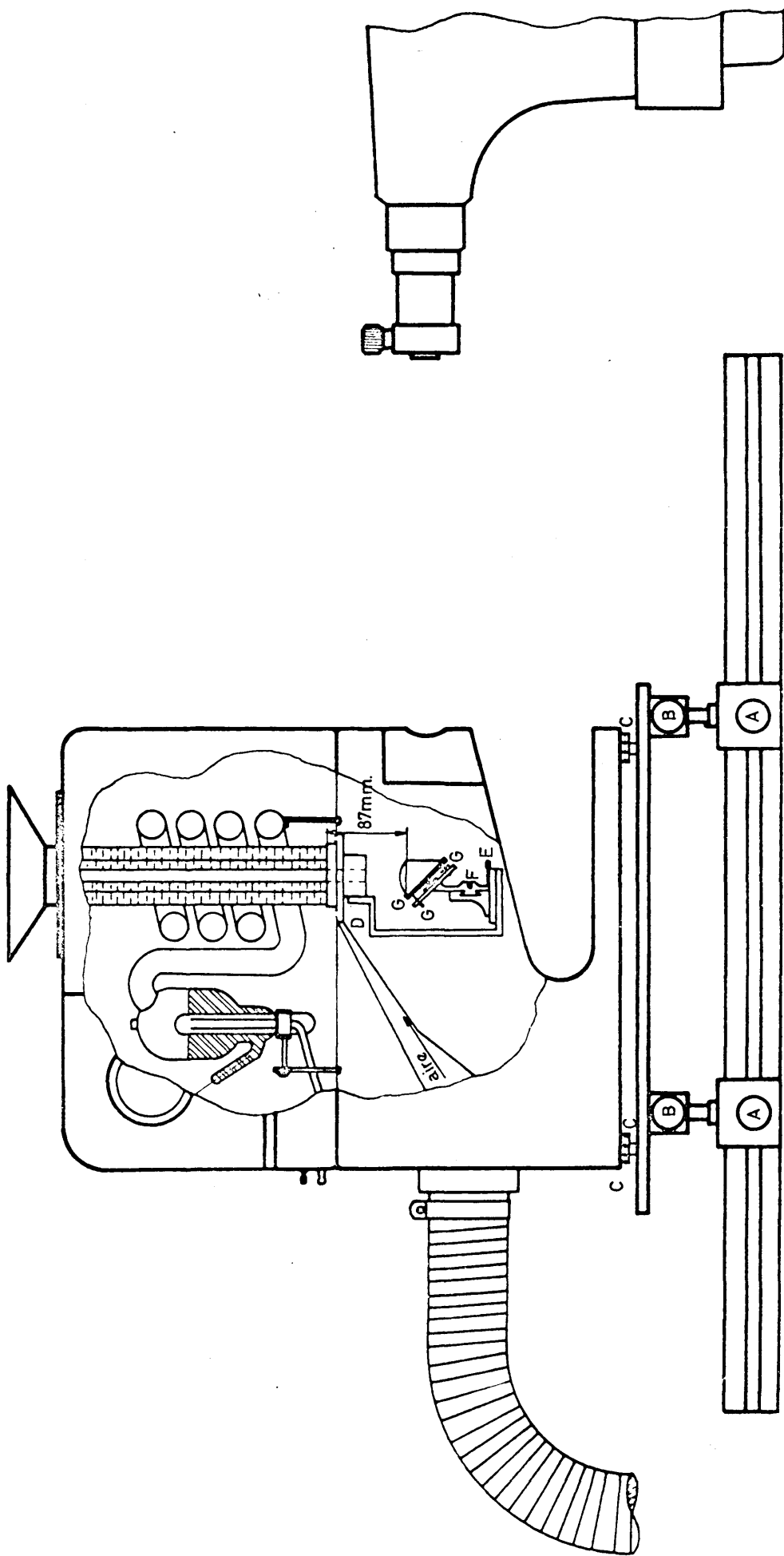


Fig:11.-- Esquema del montaje de la fuente luminosa .

una placa que presenta un taladro para la salida de la luz y una serie de taladros circulares que están en comunicación mediante un tubo con la corriente de aire para la refrigeración de la lámpara, generada por un ventilador comercial, capaz de circular 220 m^3 de aire por hora. De esta forma, el aire de refrigeración cuando la lámpara está a régimen, no escapa al departamento inferior. Unas rendijas por la parte superior de la caja permiten la salida del aire y aseguran un flujo continuo del mismo a lo largo de la espiral con una temperatura más uniforme, y por consiguiente, una mayor estabilidad de la lámpara.

En el departamento superior se encuentra la lámpara, dos resistencias calefactoras y las entradas de los sistemas de alimentación.

Las paredes del departamento superior están redubiertas de una capa de óxido de magnesio que las hace reflectoras, y de esta forma se consigue lo que se designa "un horno de luz".

El agua de termostatización, procedente de un termotato, y la alimentación y encendido de la lámpara penetran mediante sendas conexiones.

Hay, además dos conexiones laterales para las resistencias de calefacción que van arrolladas a sendos refractarios, colocados paralelamente al tubo portamuestras, y que una vez encendida la lámpara se desconectan.

El departamento inferior aloja el sistema óptico que enfoca la luz difundida sobre la rendija del espectrógrafo.

Un banco óptico de sección triangular, permite situar la lámpara en el eje óptico del espectrógrafo. Sobre el mismo va situada una sólida placa metálica de dimensiones iguales a las de la base de la caja, fijada a dos pies de base triangular.

La base de la caja se apoya mediante tres tornillos sobre la placa mencionada más arriba. Accionando sobre ellos se puede nivelar convenientemente el cuerpo de la caja.

C) Sistemas automáticos de alimentación eléctrica y encendido

Con objeto de automatizar el encendido y funcionamiento de la lámpara se ha diseñado un sistema especial que alimentado con c.a. a 220 V, da una salida de c.c. perfectamente estabilizada, para que no sufra variaciones la intensidad luminosa de la lámpara. Ha sido construido totalmente en el Laboratorio de Técnicas Especiales del Instituto "Rocasolano". (fig.13).

Sus principales componentes se detallan en el diagrama de bloques de la fig 14. El rectificador, constituido por cuatro rectificadores de silicio dispuestos en puente se ali-

Calefacción Previa

A.T. Chispa

Pefrig.
Aire

V. Unidad de
maniobra
(Panel 5)

Reactor
Saturable
(Panel 2)

Rectificador
puente
(Panel 3)

Choque
de filtro
Panel 4

R_1
(Panel 3)

Resi.
Serie
(Ext)

Lámpara
de
mercurio

Regulador
Electrónico
(Panel 4)

Rectificador controlado
para lámpara de mercurio
Diagrama de bloques

Fig : 14 .-

menta de la red con c.a. a 220 V al través de un reactor saturable, y se ha diseñado de modo que produzca una corriente máxima, comprendida entre 13, y 18 Amp. La corriente así rectificada se "aplana" con un choque de filtro y su polaridad se puede cambiar fácilmente mediante un inversor apropiado.

El sistema puede trabajar con regulación manual de corriente, o con regulación automática; en este último caso puede elegirse el valor de la corriente de trabajo estabilizada. En ambos casos la corriente de alimentación de la lámpara se puede variar continuamente desde el valor mínimo hasta el máximo permitido.

Se comprenden también en este sistema los circuitos de encendido, de calefacción previa y el que pone en marcha la ventilación de la espiral mediante una corriente de aire, que se conecta automáticamente en el momento de establecerse el arco. En cada momento se pueden conocer las condiciones de la descarga en la lámpara, gracias a un amperímetro y voltímetro.

Todo el sistema consta de cinco unidades, en paneles independientes, montados en el armario de la fig. 13, con puerta de acceso en la parte posterior, salvo la resistencia en serie R_2 que se monta en el exterior, independientemente del armario.

Comenzando por el panel inferior, se ha montado en él el choque de filtro, dando de este modo mayor estabilidad mecánica al conjunto, a causa de su peso. Asimismo en este panel se ha situado una regleta externa sobre la que se disponen todas las conexiones de entrada y salida del aparato.

En el panel nº 2, se han montado el reactor saturable y los fusibles de entrada de la red. El panel nº 3 contiene los rectificadores de silicio, el circuito de inversión de polaridad, con sus interruptores y pilotos indicadores, así como la resistencia de regulación automática de la lámpara.

El panel nº 4, contiene el sistema estabilizador para la corriente de la lámpara. Sus fluctuaciones de intensidad producirán cambios de tensión en la resistencia de alimentación en serie con ella; estos cambios recogidos y amplificados se utilizan para regular la corriente que gobierna el reactor saturable (contenido en el panel nº 2), a través del cual pasa la corriente alterna que alimenta los rectificadores.

El panel nº 5 contiene los aparatos indicadores, amperímetro y voltímetro de la lámpara, y conmutadores para conectar la calefacción para el encendido, el de cebado del arco mediante una descarga de alta tensión generada por un Tesla y el de puesta en marcha del ventilador.

D) Algunas características de la fuente construida

En la figura 15 se representa la curva corriente-tensión en bornas de la lámpara, para distintas temperaturas del agua de refrigeración de los electrodos. Como se ve, la característica es positiva, y al aumentar la temperatura del agua en los electrodos aumenta la tensión necesaria para una intensidad de corriente dada. De este modo, una variación porcentual dada de la tensión de alimentación producirá un cambio considerable en la intensidad de corriente, que será tanto menos acusado, cuanto mayor sea la temperatura del agua y la intensidad de corriente con la que se trabaja.

Por otra parte es también interesante conocer como influye el régimen del arco sobre la intensidad luminosa relativa de las líneas, en distintas condiciones de trabajo. En la fig. 16 se representa la intensidad luminosa relativa de las líneas \underline{g} , \underline{a} y \underline{k} del mercurio en función de la potencia consumida para dos temperaturas distintas. Como se aprecia fácilmente, para las tres líneas la intensidad luminosa aumenta más lentamente que la potencia consumida, por lo que resultaría más eficaz emplear dos lámparas con un consumo de potencia dado que una sola lámpara que consumiese la misma energía.

Se ha estudiado con más detalle la dependencia de la intensidad luminosa de la línea Hg-e respecto de la temperatura del agua de refrigeración de los electrodos, con distintos valores de la corriente, encontrando que las condiciones de

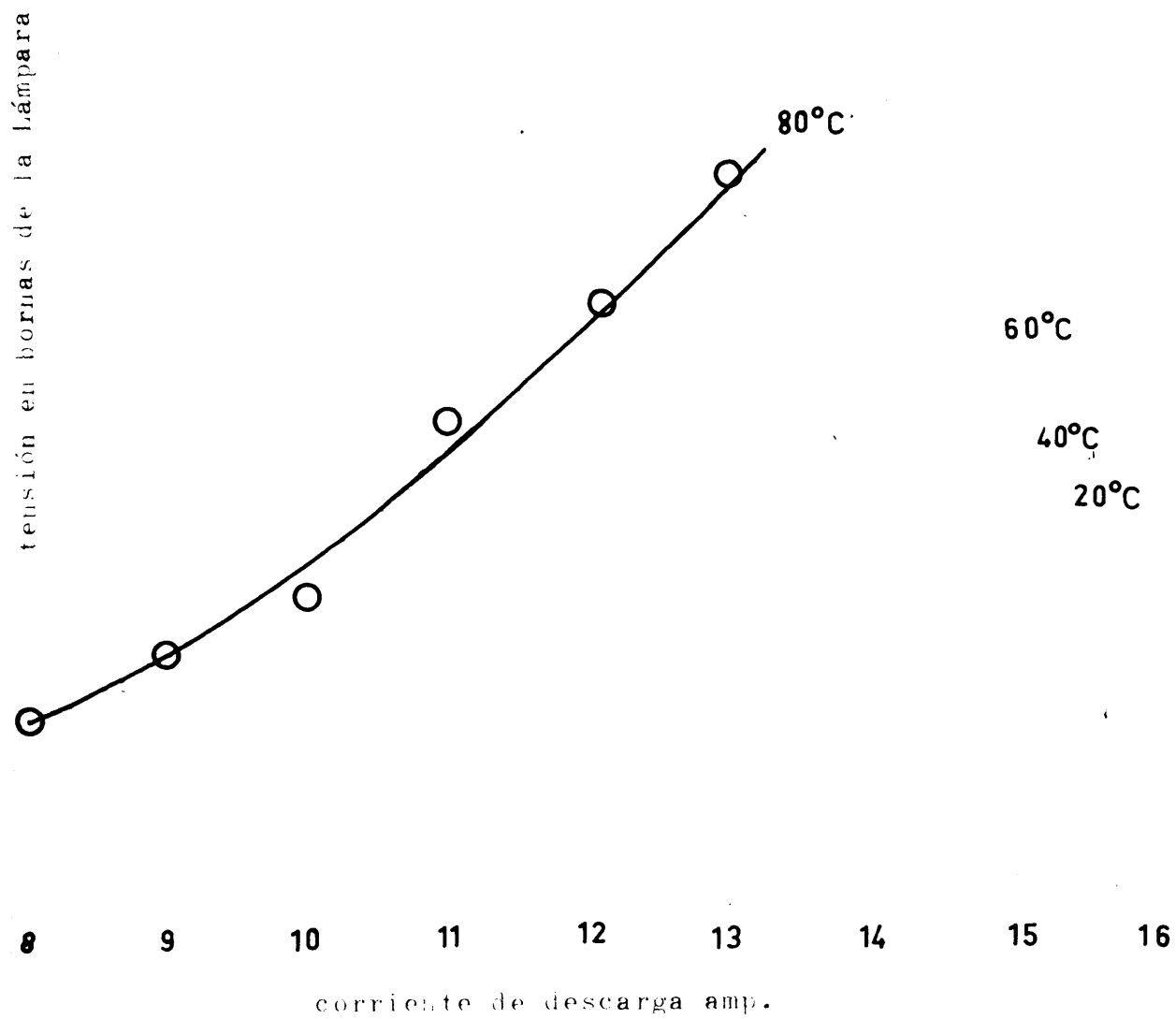


Fig:15.- Características de la lámpara , Tensión/Corriente en bornas, para distintas temperaturas de refrigeración .

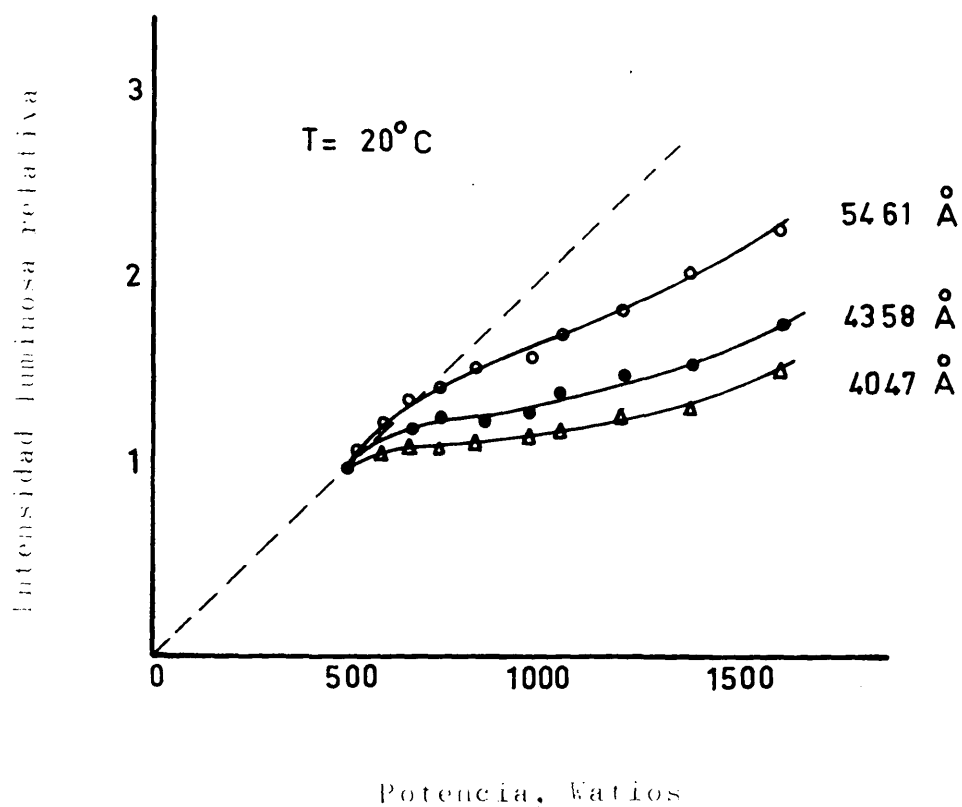
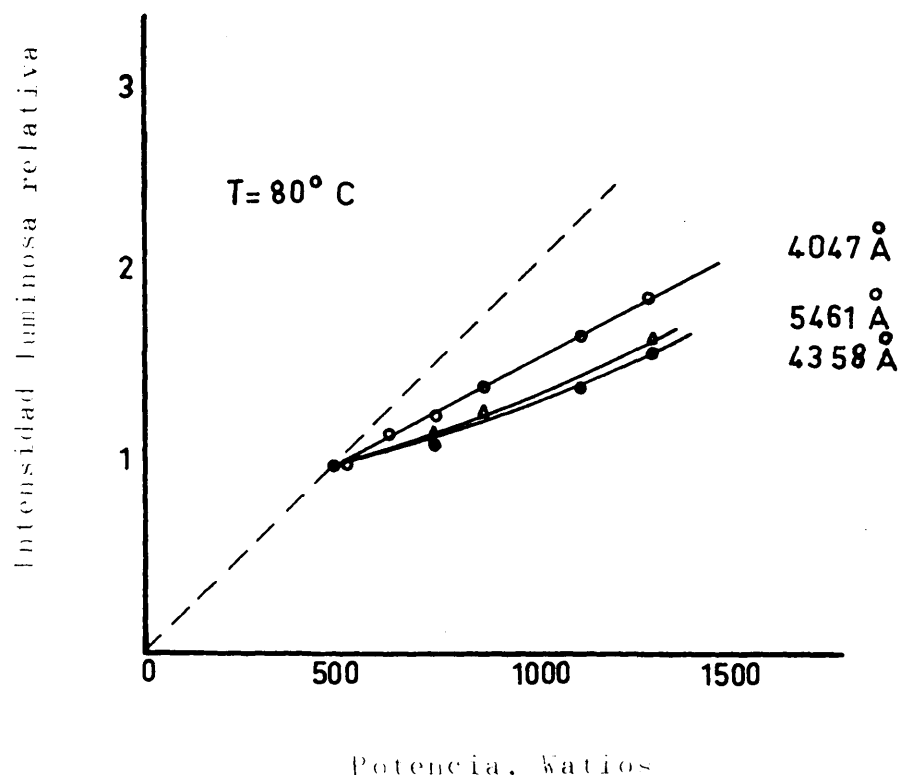


Fig:16.- Intensidad luminosa relativa en función de la potencia consumida.

mayor estabilidad se daban con nuestro montaje para unos 14 amperios y una temperatura del agua de 47 grados.

III.-2 FILTRO MONOCROMADOR

Hemos decidido emplear como línea excitatriz la línea α del Hg a $4358,34 \text{ \AA}$, especialmente por su mayor intensidad, respecto a otras líneas del Hg dentro de la zona visible, y también por resultar relativamente fácil su aislamiento, como ya señalamos en II-1 y II-2.

El cuerpo de la lámpara, de vidrio, constituye ya un filtro parcial, debilitando las líneas correspondientes al espectro ultravioleta. No obstante, en ausencia de otro filtro se pueden observar aún líneas Raman excitadas por las intensas líneas α , β y γ del Hg en el ultravioleta.

El filtro más cómodo para aislar la línea α del Hg es una disolución saturada de NO_2K , que aunque es más caro que el NO_2Na , tiene la ventaja de ser igualmente eficaz con un espesor de filtro unas tres veces menor.

Empleamos un espesor de 0,8 cm que sólo absorbe un 20% de la línea excitatriz, y que es suficiente para eliminar cualquiera otras líneas del Hg hasta unos 1600 cm^{-1} . A partir de aquí, combinamos el filtro anterior con otro de eosina en disolución acuosa al 0,01% en un espesor de 0,7cm. Este filtro absorbe todas las líneas del Hg que pudieran eg

torbar, excepto la línea d a 2602 cm^{-1} y la línea a 4960\AA , pero esta última sólo es observable con la máxima amplificación. Disoluciones más concentradas de eosina, eliminan totalmente la línea d .

Siempre que se puede, se prescinde de utilizar el filtro de eosina, ya que a la vez que debilitamos las líneas del Hg, se debilitan las líneas Raman, y esto normalmente no interesa.

Para alojar la disolución filtro, se ha diseñado una célula especial o portafiltros, que está formado por tres tubos de vidrio, concéntricos, de 250 mm de largo, cuyos diámetros externos son 48,31 y 16 mm respectivamente. La rigidez de estos tubos queda asegurada por dos casquillos metálicos encajados en sus extremos, realizándose el ajuste vidrio-metal mediante arandelas de caucho. El casquillo superior lleva cuatro olivas que penetran en dos de los tres departamentos así formados. Las dos que entran en el departamento más externo sirven para la entrada y salida del agua de refrigeración, que evita que la muestra se caliente excesivamente protegiendo al mismo tiempo la disolución filtro, y permitiendo fácilmente la termostatización de la muestra. El departamento intermedio se rellena con la disolución filtro.

Para hacer espectros con luz polarizada, empleamos un

portafiltros, en el que el departamento central ha desaparecido, por eso en el departamento más externo hay que alojar la disolución filtro, que debe ser circulada y refrigerada para evitar que se caliente en exceso. El sistema de circulación se compone de una bomba comercial de circulación corriente, sumergida en un depósito de vidrio. Para proteger de la acción corrosiva del NO_2^- a la parte de la bomba que permanece sumergida, se le ha dado un triple baño electrolítico, el primero de Cu para que se adhiera al Fe, el segundo de Ni y el más externo de Cr.

III.-3 TUBOS PORTASUBSTANCIAS

Los tubos que hemos utilizado son rectos, para montaje vertical; sus diámetros externos oscilan entre 7 y 11 mm y los internos entre 4,3 y 9,2 mm, respectivamente, su longitud máxima aprovechable es de 240mm, lo que nos da volúmenes de sustancia comprendidos entre 4,3 y 16,5 c.c. Los tubos se tapan con tapones de vidrio esmerilado, han de tener una ventana plana. Hemos obtenido buenos resultados iniciales con tubos a los que se adhiere una ventana mediante un pegamento de tipo "Araldite", pero diversas sustancias orgánicas como el tolueno acaban disolviendo este pegamento, de aquí que haya sido necesario hacer los tubos soplando directamente un fondo plano, que actúe de ventana, aunque sus caras no resultan tan paralelas.

A veces hemos empleado también tubos de construcción especial que sean útiles, para hacer con una gran economía de medios una serie de destilaciones sucesivas en vacío, necesarias muy frecuentemente para que la muestra se pueda estudiar por espectroscopía Raman. El modo de operar para su empleo es el siguiente: la sustancia a estudiar se destila en un bulbo lateral del tubo, que se congela por introducción en una mezcla frigorífica, después de hacer vacío a todo el tubo; al cabo de unos minutos se cierra la comunicación con la instalación de vacío y se retira la mezcla frigorífica, con lo que el sólido al licuarse suelta las burbujas de aire

que hubiera retenido; una vez que cesa el desprendimiento de burbujas de aire se vuelve a enfriar el bulbo abriendo de nuevo la comunicación con el vacío, para arrastrar el aire desprendido. Esta operación se repite tres o cuatro veces, pudiéndose después cerrar el tubo mediante el soplete por el estrechamiento superior. A continuación por medio de un baño apropiado se destila lentamente la substancia desde el bulbo al tubo Raman propiamente dicho. Cuando ha pasado una cantidad suficiente se vuelve el destilado al bulbo al tiempo que se agita vigorosamente con objeto de arrastrar todas las partículas de polvo o trazas de substancias fluorescentes que pudiesen haber quedado en el tubo. La operación se repite dos o tres veces más, con lo que se obtiene finalmente un producto ópticamente limpio.

Hemos preferido cerrar los tubos totalmente en vez de utilizar algún tipo de llave, que exigiría el empleo de grasas de vacío siendo difícil evitar el contacto de la grasa con el líquido, lo que podría producir fluorescencia, o por lo menos un aumento del fondo continuo del espectro.

Los tubos van alojados en la parte más interna del portafiltros, penetrando por un orificio que tiene el casquillo superior, y quedando encajados en el fondo mediante una arandela metálica que hace de diafragma y que se adhiere a todo tubo de diámetro interno menor que el orificio de salida hacia

el sistema de enfoque. Con esto se evita el enviar al espectrógrafo luz parásita proveniente de reflexiones en las paredes del tubo.

III.-4 SISTEMA DE ENFOQUE DE LA LUZ DISPERSADA

Consta de un prisma de reflexión total de 35 mm de arista y un par de lentes plano-convexas. El prisma y una de las lentes van alojadas en el departamento inferior de la caja portálámparas (fig. 11), la otra lente se sujeta al banco óptico mediante un soporte móvil.

El sistema de enfoque se ha diseñado de forma que se pueden conseguir todos los desplazamientos necesarios, pero que una vez enfocado pueda fijarse sólidamente. Para que el enfoque resulte más fácil se ha dispuesto de un sistema de desplazamiento rápido y de otro más lento, independiente uno de otro. El primero se consigue aflojando los tornillos A y desplazando toda la caja a lo largo del banco, o bien mediante los tornillos B que permiten un desplazamiento lateral e incluso ligeramente angular ya que ambos tornillos B son independientes, esto nos permite corregir temporales pérdidas de paralelismo entre el eje óptico del sistema, el banco óptico y la arista del prisma de reflexión total.

El movimiento más lento, que nos permite un enfoque más fino se consigue actuando sobre el sistema de ajuste que acompaña al prisma. Dos tornillos (D) sujetan el sistema a la caja portálámparas. Los tornillos E y F amordazan sendas colas de milano que permiten los movimientos de avance y retroceso y los

desplazamientos laterales. Los tres tornillos G (el delantero en forma de rueda) permiten nivelar el prisma. La altura del prisma respecto al banco óptico fué calculada de antemano para que la luz entrara en la rendija del espectrógrafo, pero pueden efectuarse pequeños ajustes mediante los tornillos G.

Para encontrar la posición del banco hubo que determinar previamente el eje óptico del espectrógrafo, ya que aquél ha de situarse paralelo a éste.

Para el cálculo de la lente de enfoque nos hemos guiado de los razonamientos dados en II-4. En nuestro espectrógrafo son valores fijos la focal de la colimadora $f_1 = 69,0$ cm, y su semialtura eficaz, fijada por el primer prisma $b = 3,9$ cm, y la semialtura máxima de la rendija $s = 1$ cm. El portafiltros nos permite el empleo de tubos de longitud máxima iluminada $l' = 24$ cm y de radio máximo $h = 0,46$ cm. Con las fórmulas (II-4-2 y 8'') se ha calculado, para los tubos de máxima capacidad, la altura g de la rendija máxima empleable y la longitud focal F de la lente condensadora que es necesario emplear para substancias con índices de refracción comprendidos entre 1,3 y 1,7, límites dentro de los cuales se encuentran la mayoría de las substancias. En la tabla IV damos los resultados de estos cálculos.

Con la fórmula (II-4-5) hemos calculado el radio mínimo r que debe tener la lente de enfoque; como se ve, nos sobra amplio margen hasta los 3,5 cm. que tiene de arista el prisma de

T A B L A IV

Resultado de los cálculos del sistema de enfoque (todas las medidas en cm).

datos: $f_1 = 69$, $b = 3,9$, $l' = 24$, $h = 0,46$,

n	2 s	F	2r	$z = a_1$	a_2
1,3	0,4	8,5	2,0	12,3	9,6
1,5	0,5	8,6	2,1	13,0	9,7
1,7	0,55	8,7	2,2	13,7	9,8

lentes : $x = 1,1$, $y = 6,3$, $d = 7,4$

$F_1 = 51,29$, $r_1 = 4,6138$, $F_2 = 8,82$, $r_2 = 26,825$

Obsérvese lo poco que varía F con el índice de refracción de la sustancia, se recomienda siempre hacer los cálculos para el menor n que se vaya a utilizar.

El vidrio de las lentes es BK7 con $n_v = 1,523$ para la línea α del Hg, para su construcción se las especifica mejor por sus radios ($r = (n_v - 1)F$), que por las distancias focales.

reflexión total.

A partir de los valores de F con (II-4-3' y 7') calculamos las distancias lente-rendija z (o a_1) y la lente-tubo Raman a_2 . La distancia del tubo Raman al prisma es de 8,7 cm (ver fig, 11) por tanto, es inferior a la distancia a_2 o lente-tubo Raman, lo cual obligaría a poner la lente de enfoque en medio del prisma. Esto ha hecho necesario montar un sistema de dos lentes, lo más cómodo es que una esté fija al prisma (F_1) y la otra sea móvil (F_2). Siendo, pues, la distancia mínima teórica d entre F_1 y F_2 de 5,6 cm, que es la distancia óptica al través del prisma y de los semiespesores de las lentes.

Para calcular F_1 y F_2 tenemos las ecuaciones aproximadas:

$$F = \frac{F_1 \cdot F_2}{F_1 + F_2 - d} \quad (\text{III-4-1})$$

$$\frac{x}{y} = \frac{F_1}{F_2} \quad (\text{III-4-2}) \text{ siendo } x+y = d \quad (\text{III-4-3})$$

donde x e y son las distancias desde el centro óptico de la lente F a las nuevas lentes F_1 y F_2 . De las ecuaciones anteriores se deduce que:

$$F_1 = \frac{Fd \pm \sqrt{(F \cdot d - 4xy)} F \cdot d}{2 y} \quad (\text{III-4-4})$$

$$F_2 = \frac{Fd \pm \sqrt{(F \cdot d - 4xy)} F \cdot d}{2 x} \quad (\text{III-4-5})$$

Al adoptar la solución de que la lente F_1 sea fija, queda determinada x , y por tanto y , pero el prisma tiene un reborde metálico y F_2 debe llevar un anillo de sujeción, lo que fija el valor mínimo de y en 5,7cm; por otro lado el valor de y no puede sobrepasar al de g o distancia de F a la rendija del espectrógrafo. Este intervalo de valores tan estrecho nos obligó a construir un soporte acodado para F_2 .

El ensayo de este sistema óptico ha confirmado, de acuerdo con nuestros cálculos, que el par de lentes substituye y equivale a la lente única $F(*)$.

Mediante el nomograma de la fig. 17 puede obtenerse la altura g de la rendija de entrada al espectrógrafo, según el índice de refracción n de la substancia que empleemos y el radio del tubo h . La escala de h en el nomograma en forma de N de la parte inferior de la figura, es sólo para tubos de 24 cm. Los valores F_{\max} y F_{\min} están calculados con la fórmula (III-4-1) poniendo los valores extremos de y (y por tanto de d).

(*) Agradecemos al Dr. Barcala del Instituto de Optica "Daza de Valdés" del C.S.I.C., que tuvo la amabilidad de seleccionar los útiles y calibres necesarios para la construcción de las lentes, que mejor respondían a nuestros cálculos.

z (distancia lente-
rendija)(cm) 16

$n = 1.7$
 $n = 1.5$
 $n = 1.3$

z máximo
para algunos índices
de refracción
(con $h = 0.46$)

$$Z = S \frac{F}{h} + F$$

! ejemplo se verifica

$$0.2 \frac{9}{0.4} + 9 = 13.5$$

o del tubo
bstanCIAS)
m)

s (semialtura de
la rendija)(cm)

h máx. actual = 0.46

$$s = \frac{h^2 f}{l b} n$$

$$\left. \begin{array}{l} f = 69.0 \text{ cm} \\ b = 3.9 \text{ cm} \\ l = 24.0 \text{ cm} \end{array} \right\} s = 0.74 h^2 n$$

n = índice de refracción
de la muestra

2 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0

Fig:17.- Cálculo gráfico de la altura de la rendija , según sea
el diámetro del tubo y el valor de n de la substancia .

III.-3 SISTEMA DISPERSOR

Por ser la parte más costosa de todo el aparato, hemos tratado de aprovechar un espectrógrafo Huet B-II, del que ya se disponía en nuestro laboratorio. Este espectrógrafo consta de dos prismas de flint denso, que tienen un ángulo refringente de 62° ; la longitud media de sus caras es de 15 cm, y su altura de 7,8 cm. Su objetivo colimador tiene una lente de 69 cm de distancia focal y un diámetro de 8,9 cm. De la lente de cámara hablamos más adelante.

Como el cuerpo del espectrógrafo no tiene sistema propio de nivelación, no debe apoyarse directamente sobre la mesa. En los tres puntos del tablero correspondiente a las tres patas del espectrógrafo se han encajado sólidamente tres pequeñas plataformas metálicas, de las que emerge un Vástago roscado, cuya altura puede regularse desde la parte inferior del tablero. Las tres patas del espectrógrafo descansan sobre los tres vástagos móviles. El sistema dispersor, el sistema de enfoque y la fuente excitatriz van apoyados sobre la misma masa, que tiene, la forma de una L.

En primer lugar procedimos al ajuste fotográfico del sistema, con el fin de hallar su dispersión lineal. Para ello impresionamos una serie de placas fotográficas, con los espectros de Fe, Ne y Hg, tratando de que la parte central del espectro, hacia 4500 \AA , quedara perfectamente enfocada, cosa que a nuestro parecer se logra en las posiciones de : avance-retro-

ceso del chasis 22,5, inclinación 17. Con este enfoque hemos impresionado una placa con los espectros de Fe y Ne la rendija de entrada era de 40μ . Mediante las medidas hechas con un microscopio comparador Zeiss, hemos podido trazar la curva de dispersión lineal inversa. En la fig 18, se dan estas curvas en $\text{\AA}/\text{mm}$ y cm^{-1}/mm para un intervalo de 4100 a 5300 \AA . En la tabla V se recogen algunos valores de la dispersión en la zona de las líneas Stokes, la segunda columna da la frecuencia de las bandas excitadas por la g del Hg cuya posición en \AA es la indicada en la primera columna.

T A B L A V

Resumen de la dispersión lineal inversa del espectrógrafo Huet BII

$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\text{\AA}/\text{mm}$	cm^{-1}/mm
4358	0	16,9	89
4400	217,20	17,6	91
4500	722,10	19,0	94
4600	1205,05	21,5	102
4700	1667,44	23,7	107
4800	2110,58	26,2	114
4900	2535,62	28,4	118
5000	2943,67	30,7	123
5100	3335,71	33,2	128

Mediante las fórmulas II-5-3, 4 y 4' hemos calculado la dispersión angular $d\theta/d\lambda$, obteniendo el valor de $0,983 \cdot 10^{-4}$

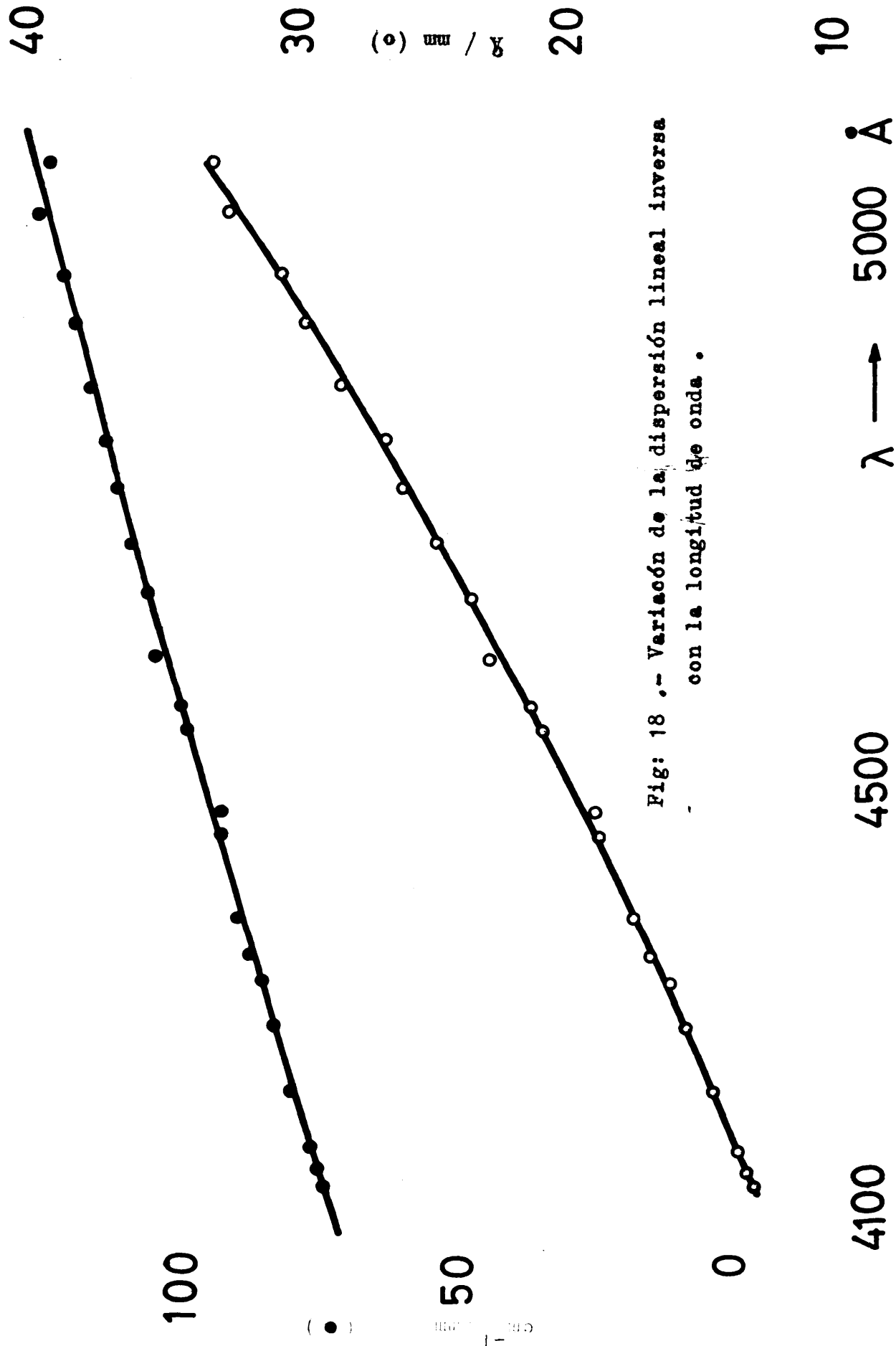


Fig: 18 .- Variación de la dispersión lineal inversa con la longitud de onda .

$$R = 8,90 \cdot 10^8 \text{ \AA} \cdot 0,983 \cdot 10^{-4} / \text{ \AA} = \underline{87.500}, (\text{a } 4500 \text{ \AA}).$$

Si empleamos una rendija dada por (II-5-6)

$$e = \frac{0,45 \mu \cdot 69,0 \text{ cm}}{8,9 \text{ cm}} \approx 3,5 \mu$$

podemos pues separar dos líneas que disten según II-4-5 ó 6', unos $0,05 \text{ \AA}$ en la zona de 4500 \AA , lo que equivale a $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Este límite nunca es alcanzado con registro fotoeléctrico, por la necesidad de emplear una elevada relación señal/ruido, lo que hace que la resolución la determine la anchura de la rendija espectral, que necesariamente ha de ser mayor de la calculada teóricamente.

Mediante la curva de dispersión inversa, fig.18, podemos calcular la anchura espectral en \AA , o en cm^{-1} , para una cierta rendija de entrada en mm, a diversas longitudes de onda. Por ejemplo, a 4500 \AA , (lo que corresponde a -722 cm^{-1}) la dispersión lineal inversa vale aproximadamente $94 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$, luego si empleamos una rendija de 80μ su anchura espectral equivaldrá a $7,5 \text{ cm}^{-1}$. Esto significa que con una rendija de 80μ , el espectrógrafo no resolverá dos bandas separadas 7 cm^{-1} ; si las queremos resolver debemos cerrar más la rendija.

A) Cálculo del índice de calidad

Según la ecuación II-5-13,

$$\mathcal{L} = T.A. \cdot (2s_1/f_1) (d\theta/d\lambda)$$

donde T es el factor de transmisión, A' la superficie del sistema óptico, $2s_1$ la altura de la rendija de entrada, f, la distancia focal de la colimadora, y $d\theta/d\lambda$ la dispersión angular. Vamos a calcular \mathcal{L} para el valor medio de 4500 Å.

T, es el producto de los siguientes factores:

- a) Transmisión de la lente colimadora; con una sola superficie aire-vidrio es igual a 0,96.
- b) Transmisión de las dos superficies aire-vidrio de los prismas; supuesto un ángulo de incidencia de 56° vale:

$$\frac{1 + 0.82^2}{2} \approx 0,84$$

- c) Transmisión al través de los prismas; suponiendo que la radiación de 4500 Å recorre el espesor de vidrio de la sección media que es aproximadamente la mitad de la base, vale:

$$0,964^{(7,5 + 7,5)} \approx 0,576$$

$$\text{Con lo que } T = 0,96 \cdot 0,84 \cdot 0,576 = \underline{0,464}$$

La superficie eficaz A' de la lente colimadora, es la de un cuadrilátero mixtilíneo, ya que está limitada por la altura de los prismas, luego a su superficie hay que quitarle la de los segmentos circulares. Siendo el radio de la lente $a = 4,5 \text{ cm}$ y la semialtura del cuadrilátero $b = 3,9 \text{ cm}$, obtenemos un área $A' \approx 59 \text{ cm}^2$.

La relación $2 s/f_1$, varía con la altura de la rendija empleada, pero suele calcularse para el diámetro máximo de tubo utilizable; en nuestro caso es $s = 0,265$, con lo que $2 s/f_1 = 0,00768$

Como ya dijimos antes $dQ/d\lambda$, vale $0,983 \cdot 10^{-4} \text{ rad/\AA}$.

Con estos valores sale un índice de calidad de :

$$\underline{\mathcal{L} = 2,02 \cdot 10^{-5}}$$

En la tabla VI, tomada sobre todo de (67), (76), (94) y (162) se dan los valores del índice de calidad de algunos aparatos.

Según (94) sólo se pueden considerar buenos espectrómetros Raman los números 2,3,4 y 5 de la tabla, aunque el nº 4 tiene una dispersión pequeña. Casi todos deberían mejorar la relación $2 s_1/f_1$, pero esto exige emplear mayores cantidades de substancia. Como puede verse, nuestro aparato nº 13 no queda en mal lugar. De los espectrómetros comerciales, el Cary (nº 12 de la tabla VI) es el que presenta un índice de calidad más elevado, seguido del Steinheil.

B) Conversión del espectrógrafo en monocromador:

Hemos utilizado un sistema de rendija móvil, con objeto de no alterar la posible aplicación del espectrógrafo para la toma de espectros fotográficos. Por eso se montó un sistema de barrido que no exigiese modificación alguna en su disposi-

T A B L A VI

Índice de calidad \mathcal{L} de algunos espectrómetros:

Espectrómetros	$A'(\text{cm}^2)$	$2s_1(\text{cm})$	$f_1(\text{cm})$	$2s_1/f_1$	$\frac{\text{rad}/X}{d\theta/d} \cdot 10^4$	T	$\mathcal{L} \cdot 10^5$
1) Busing(103), 3 prismas	69,0	0,7	60,0	0,0117	1,0	0,27	2,18
2) Stamm(76), red	44,2	1,0	27,0	0,037	1,26	0,40	8,2
3) Hilger E612, 2 prismas	58,1	0,6	58,4	0,0103	2,4	0,3	4,3
4) Heigl(88), 3 prismas	28,3	2,2	66,0	0,033	0,65	0,65	4,0
5) Suschtschinskij (105), prismas	17,6	0,44	12,0	0,037	1,6	0,30	3,2
6) Rank(95), red	146,7	1,0	240	0,0042	1,26	0,36	2,8
7) Stamm(63), red	137,1	0,6	100	0,006	0,629	0,44	2,3
8) Hasler(106), A.R.L.: 3 prismas	49,0	1,6	92,0	0,0058	1,6	0,24	3,3
9) Michel(67), 3 prismas	89,0	1,0	159,4	0,0063	1,38	0,27	2,1
10) Steinheil(103), 3 prismas	30	1,0	19,5 (65)	0,051 (0,0134)	1,45	0,39	86 (2,6)
11) White(49), red	84	3	75	0,04	1,2	0,3	12,6
12) Cary(76), red	100	20	100	0,20	2,5	0,18	91
13) Huet BII, 2 prismas	59	0,53	69	0,0077	0,983	0,46	2,02

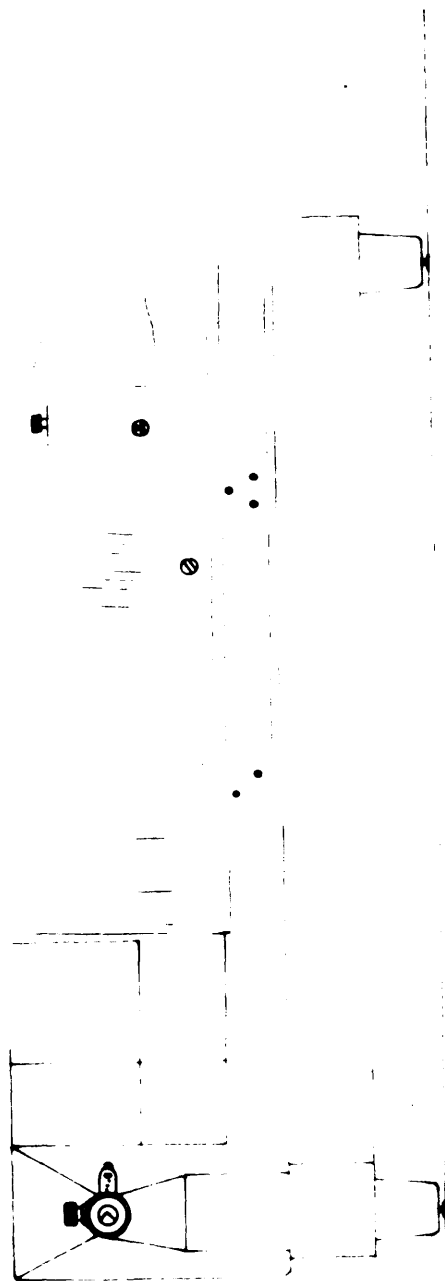
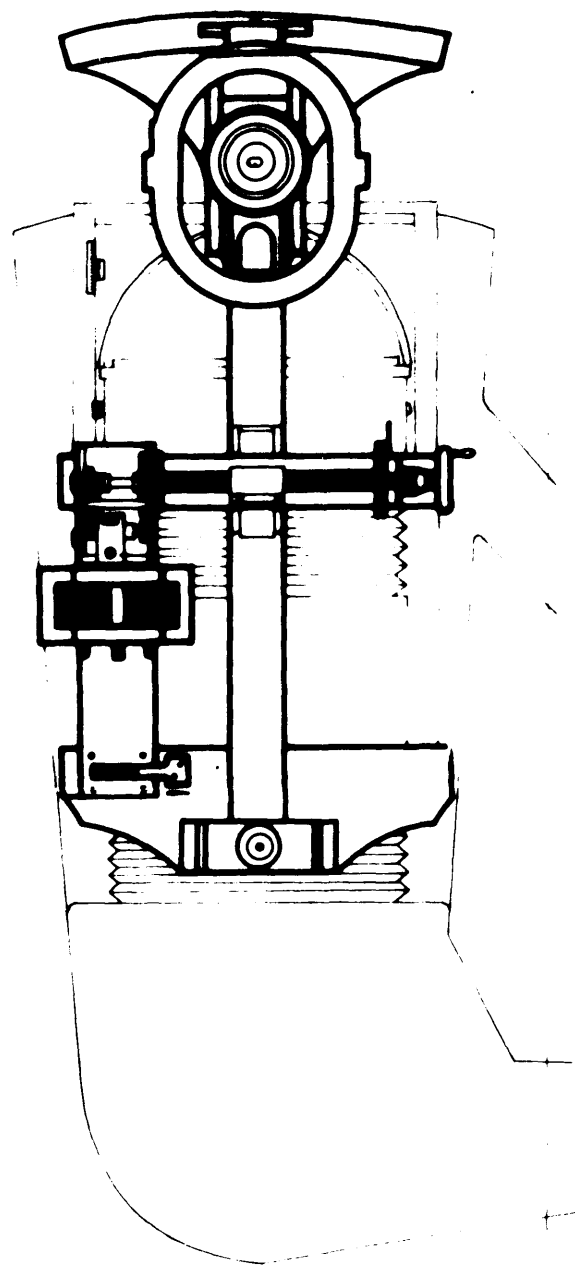


Fig. 19.- Diseño del sistema de barrido del espectro, mostrando
también el montaje del TME **J.M.C.**



za un sistema de dos lentes, regulables. El fotomultiplicador sigue a la rendija fotométrica^{en} su desplazamiento.

Todo el sistema ha sido construido en el taller mecánico del Instituto "Rocasolano". El motor síncrono, adquirido en el comercio, es Saja (Berlín) N. 58, tipo 50, para 30 ciclos/seg.

Mediante el sistema reductor, de engranajes, se dispone de tres velocidades de barrido, con 3, 1,3 y 0,75 pasos del tornillo micrométrico por minuto, que corresponden, por término medio, a valores del orden de 368, 184 y 92 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. Estos valores resultan demasiado altos cuando se desea emplear para el registro constantes de tiempo mayores que unos dos segundos, por lo que se hará necesario modificar el sistema reductor de modo que los valores anteriores pasen a ser del orden de 0,8, 0,4, 0,2 y 0,1 pasos por minuto. Al mismo tiempo será también conveniente montar el motor sobre un soporte separado del cuerpo del aparato, con objeto de evitar pequeñas vibraciones debidas a su movimiento que perturban la función del detector, ocasionando un "ruido electrónico" excesivamente fuerte.

El ajuste sobre el espectrómetro del sistema rendija fotométrica-detector de radiación se realizó, primero aproximadamente, iluminando el monocromador con una lámpara de mercurio y situando la rendija fotométrica en la posición adecuada, para lo que se habían previsto los correspondientes torni-

llos de nivelación en el soporte del sistema. A continuación se realizó un ajuste más fino introduciendo una lámpara de incandescencia en el recinto en que se sitúa el detector y ajustando la posición de todo el sistema de tal modo que se lograse una iluminación uniforme sobre la región central de la lámpara Raman que, previamente, se había ajustado ya sobre el espectrógrafo mediante un método fotográfico.

Finalmente se situó la rendija con la mayor precisión posible sobre el plano focal de la lente de cámara registrando las líneas d y e del espectro del mercurio, de manera que se obtuviera la máxima intensidad, para distintas posiciones, respecto de la lente, del tope sobre el cual se desliza el sistema.

III.-6 SISTEMA DETECTOR

Como hemos descrito anteriormente, el detector se ha montado en un soporte especial, solidario con el sistema de barrido. En el armario que se ve en la fotografía de la fig. 20 se han montado los elementos auxiliares constituidos por la fuente de alta tensión estabilizada para la alimentación del TME, el sistema para la elección de constantes de tiempo y para compensación de corriente negra, y el microvoltímetro amplificador. A continuación se describe con algún detalle cada uno de estos componentes.

La alimentación general es mediante c.a. estabilizada a 115 Volt. Esto se logra mediante un aparato Philips tipo 7776/06. Con este estabilizador de tensión se puede mantener la tensión de alimentación del aparato muy constante, en estrechos límites ($\pm 0,2 \%$), independiente de las variaciones de carga (0,2 a 2 KVA) y de las variaciones de tensión de red (+ 10 a -15% de la tensión de salida ajustada). La tensión de salida del estabilizador puede ajustarse entre 210 y 230 V y mediante un transformador, alimentamos nuestro aparato a 115 Volt.

A) Detector

Se empleó un tubo fotomultiplicador RCA 1P21, seleccionado entre cinco análogos por su menor corriente negra y rui-

Fig.13.- Fuente luminosa y su sistema de alimentación

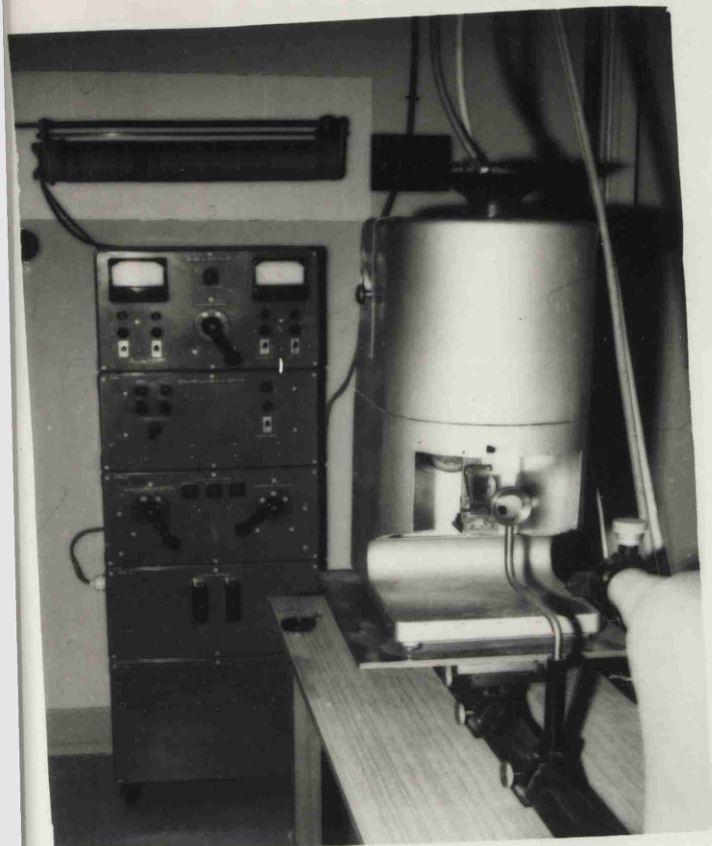
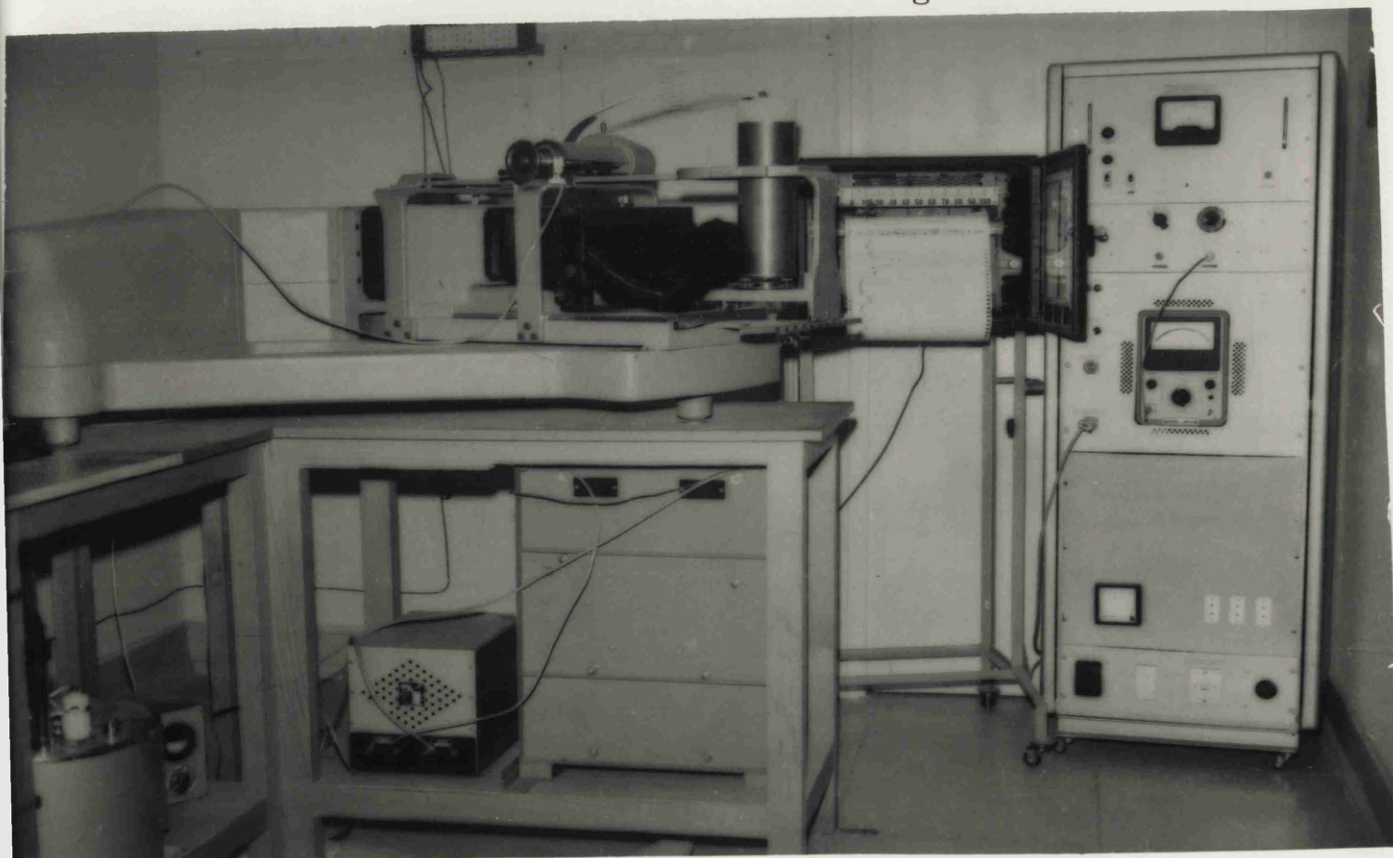


Fig.20.- Sistemas de barrido del espectro de amplificación y de registro.



do. Este tipo de tubos tienen un diámetro nominal externo de 0,8 cm y son de nueve etapas, con estructura de jaula circular. Su respuesta espectral (para 1000 Volt, medida en Amperios/Watio, tiene un máximo a 4000 \AA , que equivale a $0,04 \text{ A/W}$ en el cátodo ó $7,8 \cdot 10^4 \text{ A/W}$ en el ánodo o a una sensibilidad luminosa (a $2870 \pm \text{K}$) de $4 \cdot 10^{-5} \text{ Amp/lumen}$ en el cátodo y 80 amp/lumen en el ánodo, esto da pues una amplificación de corriente de $2 \cdot 10^6$. El fotocátodo y los dinodos tienen un substrato de Ni con una superficie secundaria de emisión de Cs-Sb . Dan un voltaje máximo ánodo-cátodo c.c. o pico de c.a. de 1250 V.

El tubo se alimenta con una fuente de tensión estabilizada, de modo que el voltaje total aplicado se puede variar entre 600 y 1200 V. con lo que es posible elegir, para un tubo particular, la sensibilidad y relación señal-ruido más convenientes. Las resistencias del divisor de tensión, de $1000 \text{ K}\Omega$ cada una, son del tipo de película depositada, de bajo ruido y de alta estabilidad, y se han montado inmediatamente encima del zócalo del TME.

El tubo se aloja dentro de la estructura metálica detallada en la fig 19, que a la vez que aísla al TME de la luz exterior le sirve de blindaje electromagnético, permitiendo también, si fuera necesario, utilizar un agente de refrigera-

ción, como la nieve carbónica.

La conexión con los circuitos exteriores se realiza mediante cables blindados de baja pérdida y alta tensión de ruptura, terminados en conectores adecuados para su unión a las correspondientes unidades.

En la fig. 21 se representa gráficamente el valor de la corriente negra en función del voltaje total aplicado al TME así como (curva inferior) el ruido "pico a pico" de la corriente negra, multiplicando los valores correspondientes por 10^3 con objeto de encajarlos en la misma escala. Se ha encontrado también, que con el tubo empleado, la relación señal-ruido era máxima para tensiones globales entre 700 y 800 voltios.

La corriente de salida del TME se hace pasar al través de una carga constituida por dos resistencias de $500\text{ K}\Omega$ conectadas en serie, y mediante un microvoltímetro comercial se mide la caída de tensión entre los extremos de esta resistencia. En paralelo con las resistencias se ha montado un grupo de condensadores de 1,2,3, y $16\mu\text{F}$ que pueden conectarse con las resistencias mediante un conmutador de manera que se puedan obtener para la constante de tiempo (RC) valores de 0,1,2, 3, y 16 seg. respectivamente.

El circuito para la compensación de la corriente negra, está constituido en esencia por un circuito de tensión centi-

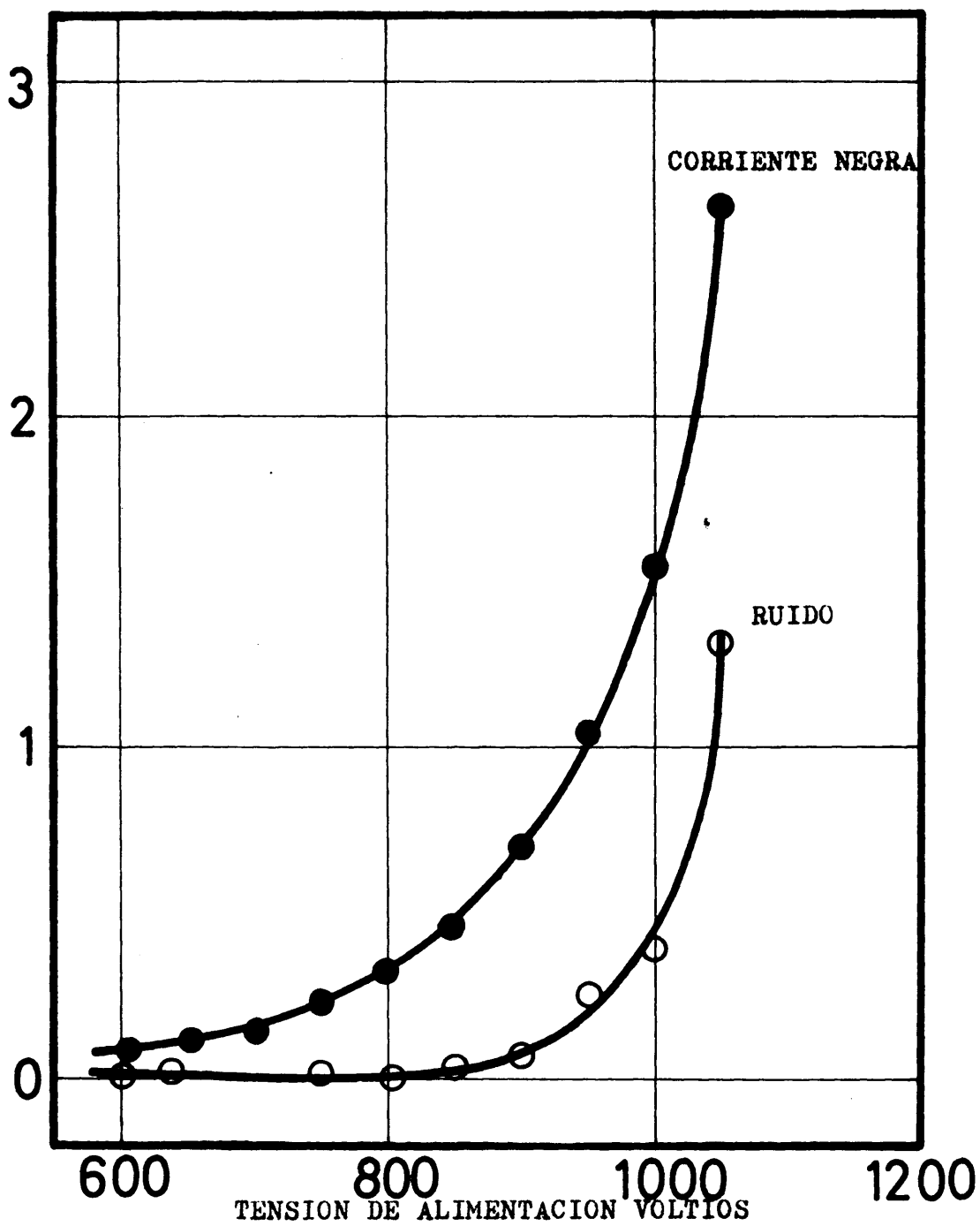


Fig : 21 .-

Las características de esta fuente resultan ser las siguientes: corriente máxima de carga 10 mA; zumbido máximo a la salida, menor de 10 mV eficaces; resistencia interna, menor de 20ohmios a 100 c/seg; estabilidad, mayor de 0,1 % para variaciones de la red de ± 10 % y carga de 0 a 10 mA simultaneamente.

III.-7 AMPLIFICADOR

Como amplificador e instrumento de medida se utiliza un microvoltímetro Howlett-Packard, modelo 425A que dispone de una gran serie de intervalos de medida y que, a la vez que proporciona en su propia escala una indicación de la medida que se realiza, da una tensión de salida entre 0 y 1 voltios, con baja resistencia interna, utilizable al exterior.

Correspondiente al tipo C), tratado en II-7, su modo de acción se puede resumir del siguiente modo:

La señal de entrada se aplica a una resistencia de $1M\Omega$, y mediante un filtro de paso bajo se elimina cualquier componente alterna que puede impurificarla. La acción de este filtro es capaz de atenuar 50 db una tensión alterna de 50 Hz, lo que equivale a una disminución de la tensión alterna en la razón de 316:1. La atenuación es aún mayor para frecuencias más elevadas. Un disector luminoso movido por un motor síncro no corta la señal en impulsos cuadrados, a una frecuencia $5/6$ de la red. El aparato originalmente construido para las redes americanas de 60 c/s y de frecuencia de impulsos de 50 c/s, es adaptable, mediante substitución de algunos accesorios a la frecuencia europea de 50 c/s, y produce una onda cuadrada de $50.5/6 \approx 41,7$ c/s, que resulta modulada por la señal. Esta onda modulada pasa a un amplificador de cinco pasos sintonizado a la frecuencia de la onda portadora que proporciona una g-a-

nancia regulable hasta 10^6 . Se utiliza una elevada contrarrea-
cción para mantener la constancia de la amplificación en to-
dos sus márgenes. El amplificador enlaza su salida a un des-
modulador o detector sincronizado por el mismo disector lumi-
noso que convierte la señal en corriente continua. Un ampli-
ficador con carga catódica o "seguidor de cátodo" actúa como
adaptador de impedancia para acoplar la salida a un galvanó-
metro de 1 voltio a fin de escala, y a una resistencia de sa-
lida que puede dar igual tensión. Esta salida o una fracción
de la misma es la que se aplica para accionar el mecanismo
del registrador gráfico.

III.-8 REGISTRADOR GRAFICO

Se utiliza un registrador gráfico Honeywell-Brown, modelo Y 153 X 17 (VF) -X - 9G, con escala de 0 a 10 mV. Sus principales características son las siguientes:

El instrumento equilibra la tensión de un circuito de medida con la señal de entrada y responde a cualquier cambio de esta última desplazando sus órganos móviles hasta restablecer el equilibrio. Este movimiento se registra gráficamente. El tiempo de respuesta, es decir el tiempo invertido por la pluma en registrar la máxima tensión de la escala de trabajo es de dos segundos.

La parte fundamental del mecanismo es una resistencia de precisión bobinada en un largo bucle, que es recorrida por un contacto unido al órgano inscriptor móvil. El valor de esta resistencia variable interviene en el equilibrio de un puente de medida. Roto el equilibrio por un cambio en la señal de entrada, el motor pone en marcha el órgano inscriptor que se desplaza explorando la resistencia hasta encontrar un nuevo punto de equilibrio. La diferencia entre la señal de entrada y la tensión de referencia es fraccionada en impulsos mediante un vibrador sincronizado con la red de energía y luego amplificada hasta el nivel conveniente para su acción electromecánica.

El desplazamiento de la banda de papel puede hacerse a varias velocidades escalonados de 1 a 4 mediante combinaciones del tren de engranajes que mueve el tambor de arrastre. Normalmente utilizamos la velocidad más lenta, que corresponde a 33 minutos los 3.000 cm^{-1} . Pero habrá que hacerla aún más lenta cuando cambiemos el motor de barrido.

IV- O P E R A C I O N E S C O N E L
A P A R A T O C O N S T R U I D O

IV.-1 PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO

En la sección III hemos indicado las características de los distintos componentes del espectrómetro que hubimos de acoplar con objeto de poder registrar espectros Raman. A continuación vamos a indicar las pruebas realizadas para encontrar las mejores condiciones para la obtención de estos espectros en nuestra instalación.

A) Obtención de espectros Raman fotográficos

Su objeto era hacer un examen de la fuente excitatriz y del sistema dispersor, de este último ya hablamos en - III-5 al referirnos al ajuste fotográfico del sistema.

En las figuras 22, 23, 24 y 25 se reproducen algunos de los espectros obtenidos; corresponden a sustancias bien conocidas Tetracloruro de carbono, Acetona, Benceno y Tolueno respectivamente. Las exposiciones fueron de 30 minutos con una rendija de entrada de 150μ . En el centro y con diafragma menor, se impresionó el espectro del Fe con una rendija de 20μ . En estos espectros medimos la longitud de onda de todas sus líneas, unas veces con la curva de dispersión, y otras interpolando en el espectro del Fe. Nos interesaba determinar que líneas producía la fuente excitatriz, pues además de las de la tabla II, que son las más intensas, el Hg posee bastantes líneas de intensidad análoga a las líneas Raman en las

Líneas del espectro del Hg, en Å

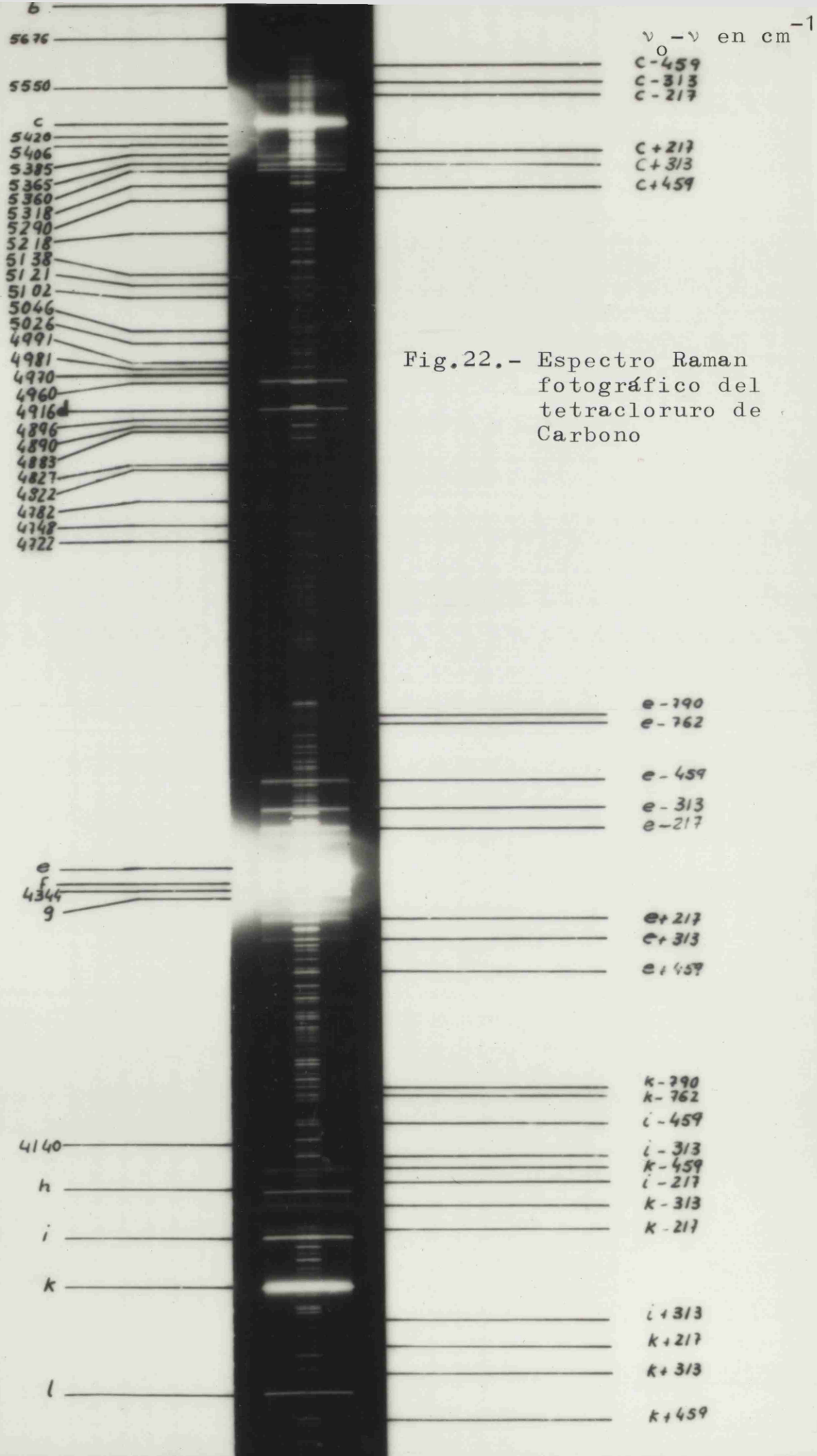


Fig.22.- Espectro Raman
fotográfico del
tetracoloruro de
Carbono

Lineas del espectro Hg, en Å

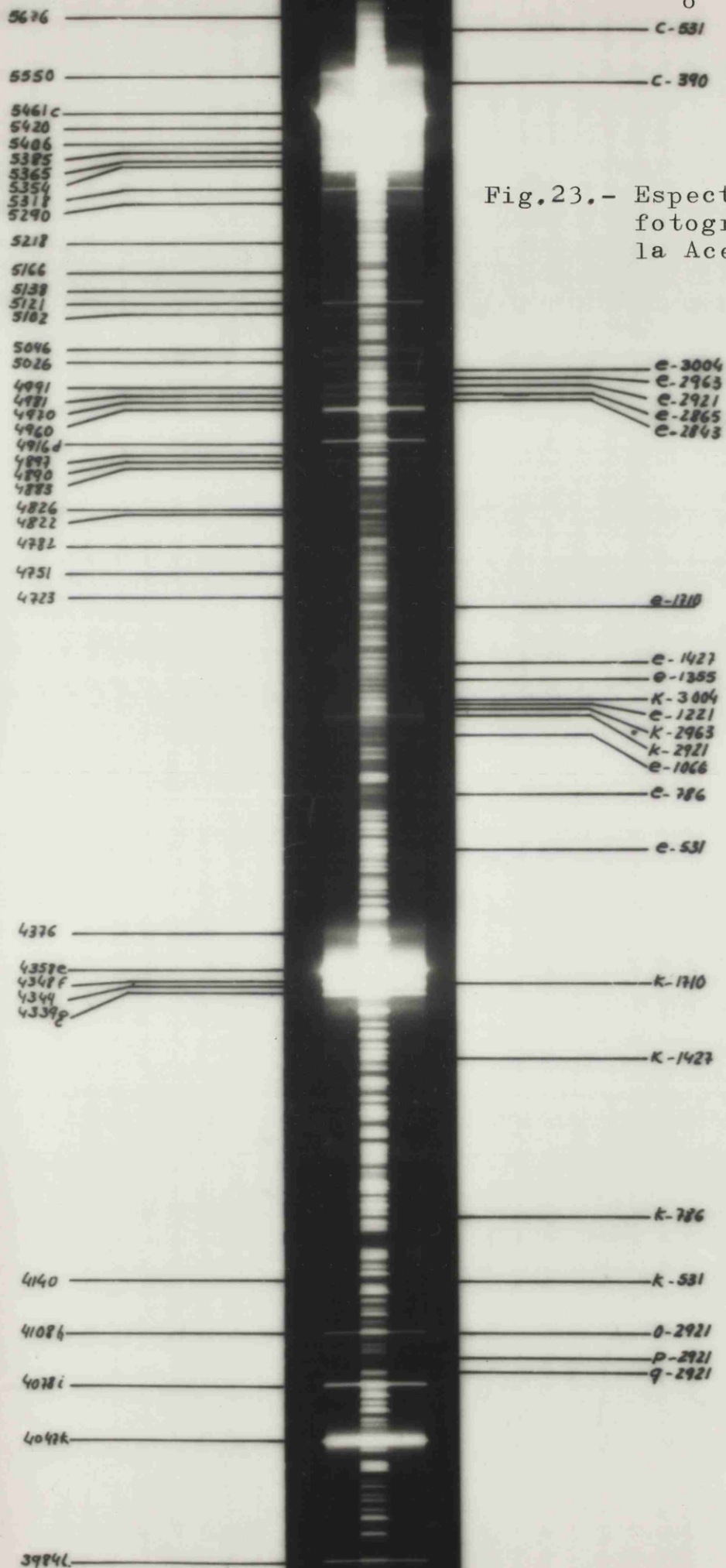


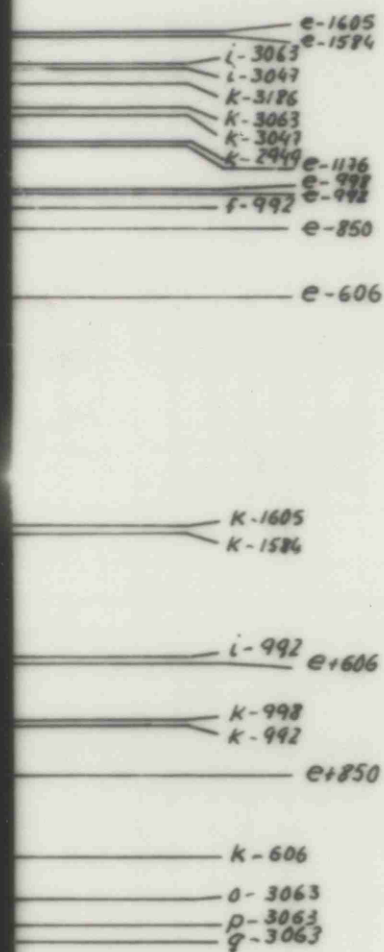
Fig.23.- Espectro Raman
fotográfico de
la Acetona

Líneas del espectro Hg, en Å



$\nu_0 - \nu$ en cm^{-1}

Fig. 24.- Espectro Raman
fotográfico del
Benceno



4376
4358e
4348f
4344
4339g

4108h
4078i
4047k
3984l

Líneas del espectro Hg, en Å

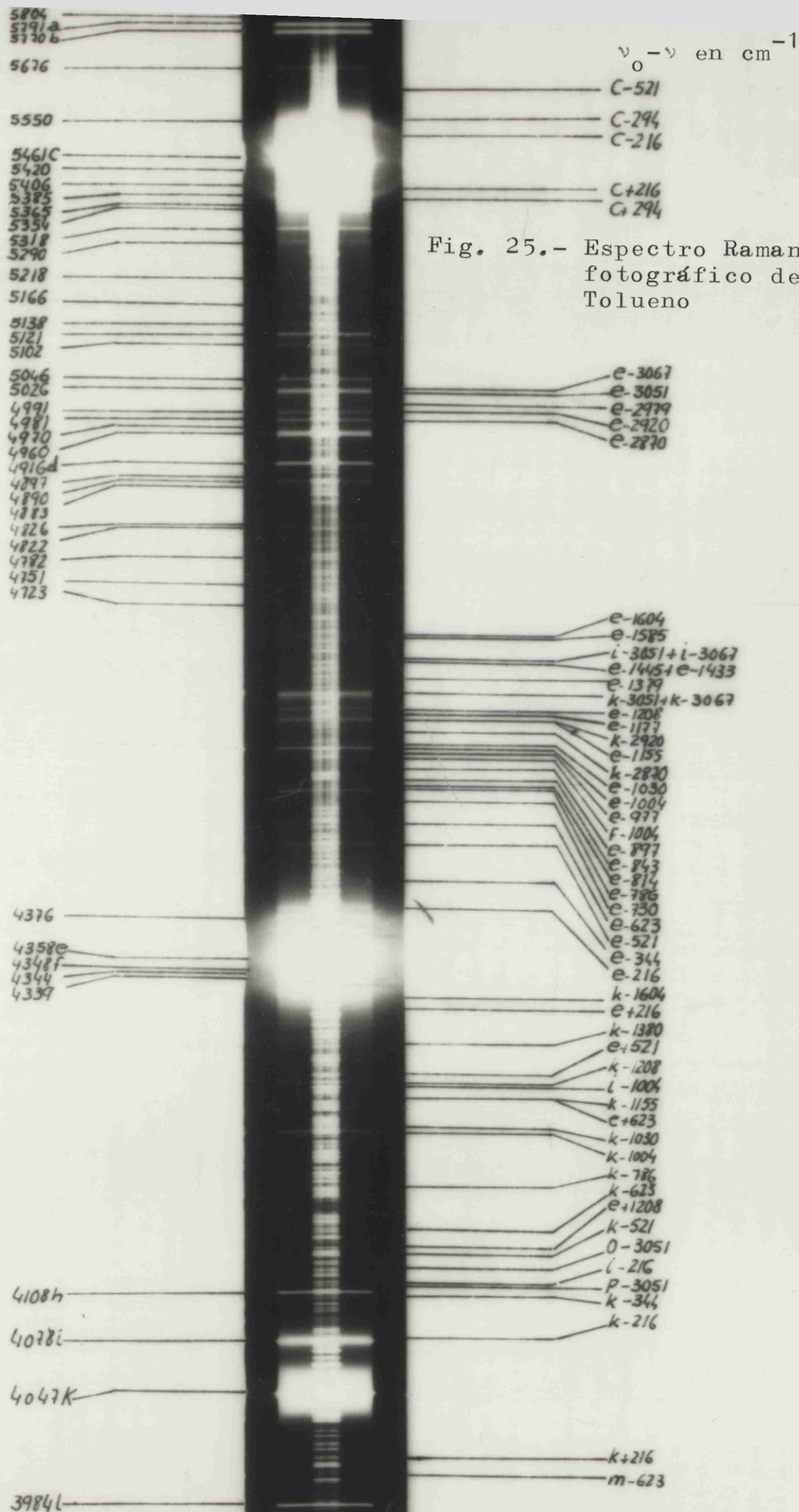


Fig. 25.- Espectro Raman
fotográfico del
Tolueno

proximidades de la línea d.

Hemos encontrado líneas Raman excitadas por líneas del Hg que no las abarcan los espectros impresionados, tales como la m, o, p y q.

B) Poder de resolución del espectrómetro

Como ya indicamos en III-5, en la región de 4500 \AA ($c-722 \text{ cm}^{-1}$) y para una rendija de $3,5 \mu$ el aparato es capaz teóricamente de separar dos líneas que disten, $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Pero este límite no es alcanzable por la necesidad de que la relación señal/ruido sea, al menos, del orden de dos, y con una rendija de $3,5 \mu$ la señal que recibiría el tubo fotomultiplicador sería muy débil, apenas algo mayor que la magnitud de la corriente negra (del orden de 10^{-8} A). Si recurrimos a amplificar la señal, aumentamos también la corriente negra, y lo que es peor, el nivel de ruido, haciéndose necesario entonces el uso de constantes de tiempo elevadas, pero a medida que se aumenta la constante de tiempo disminuye la resolución. Si no queremos amplificar debemos aumentar la rendija espectral, con lo que también perdemos resolución.

La figura 26 ilustra claramente la influencia de estos dos factores (rendija espectral y constante de tiempo) para una velocidad de barrido de $92 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$, una sensibilidad de 1 mV

$\tau = 16 \text{ seg}$ $\tau = 3 \text{ seg}$ $\tau = 2 \text{ seg}$ $\tau = 1 \text{ seg}$ $\tau = 0,75 \text{ seg}$

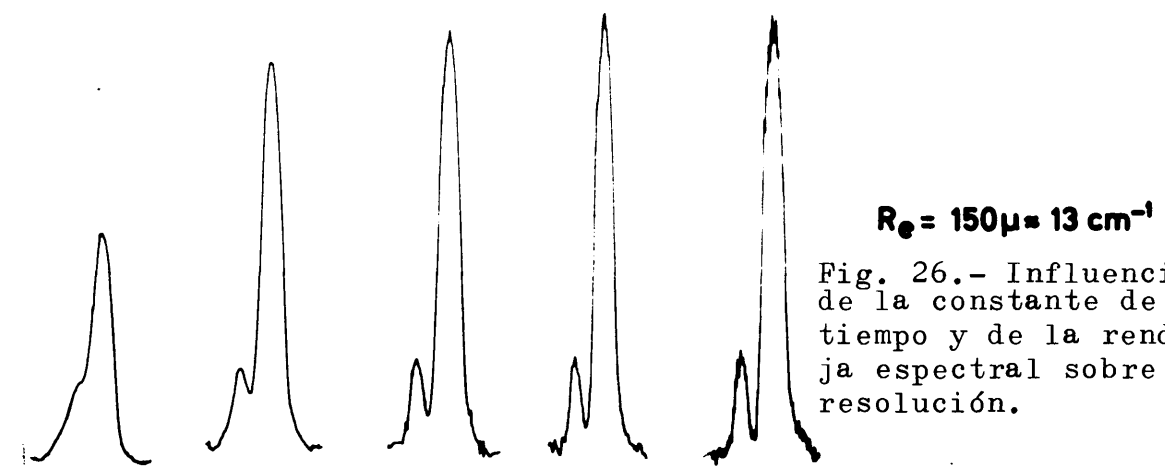
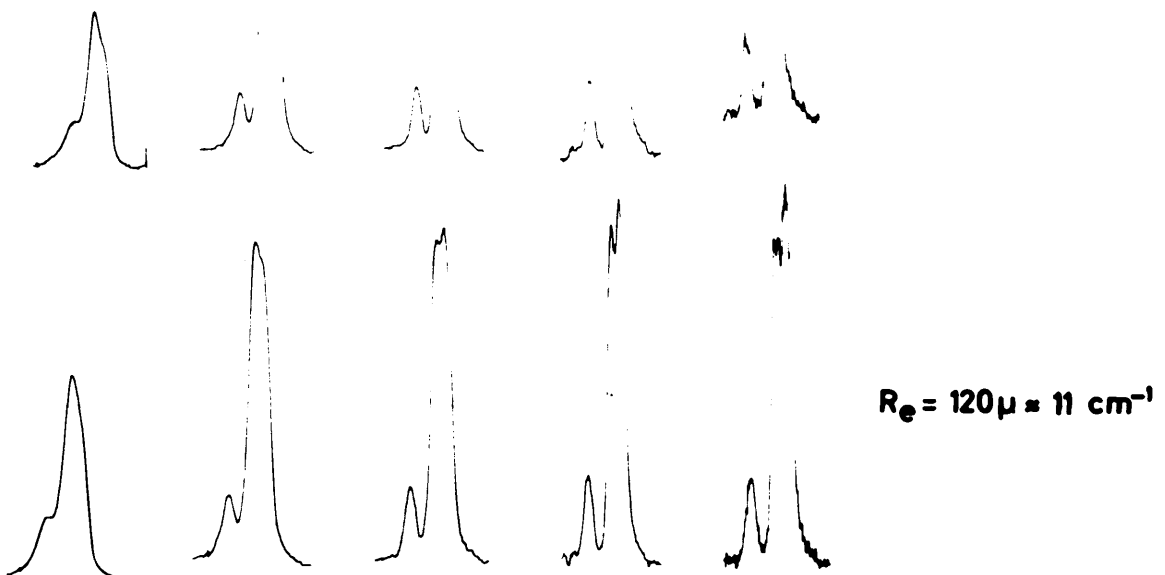
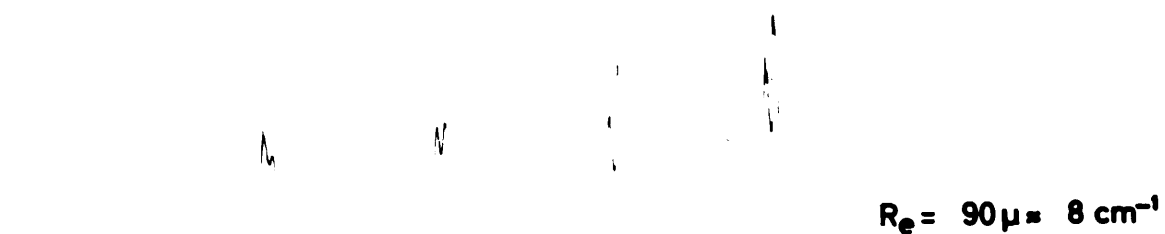
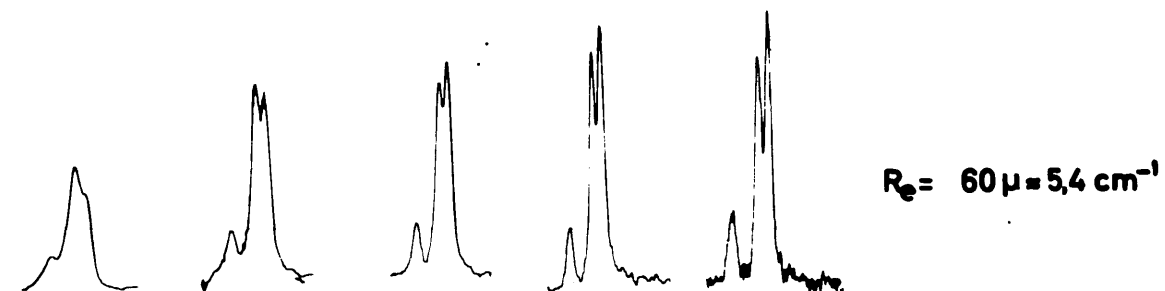
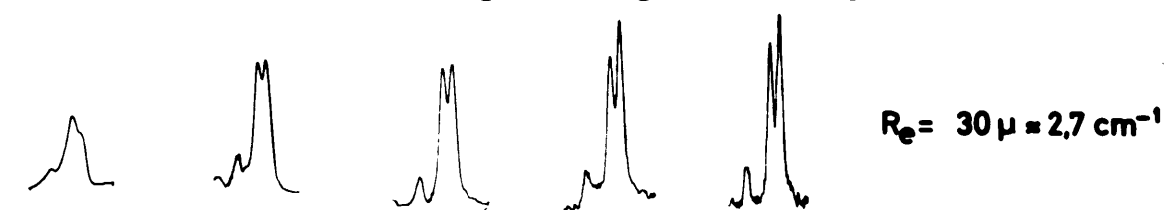


Fig. 26.- Influencia de la constante de tiempo y de la rendija espectral sobre la resolución.

y la alta tensión de T.M.E., de 800 V, constantes. Los registros presentados en esta figura corresponden a una porción del espectro de una mezcla de 30 partes en volumen de benceno y 70 de tolueno, concretamente a las bandas a 992 cm^{-1} del benceno y a 1002 cm^{-1} del tolueno. (ésta última es la de la parte izquierda de cada pareja). Como se observa dentro de cada columna en la figura, el poder de resolución disminuye al aumentar la anchura de la rendija espectral. En las condiciones utilizadas en este registro, la resolución de estas dos líneas es todavía satisfactoria para una rendija espectral de 8 cm^{-1} , con constantes de tiempo hasta 2 segundos e incluso 3 seg. Si la constante de tiempo es pequeña, una rendija de 11 cm^{-1} separa todavía las dos bandas, cuyos centros distan 10 cm^{-1} . Según (30), la verdadera anchura de la rendija espectral se puede calcular con la relación:

$$\Delta\nu = \frac{e_1 + e_2}{2} \cdot \frac{d\nu}{d\lambda} + \epsilon$$

siendo e_1 y e_2 las anchuras geométricas de las rendijas de entrada y salida, $d\nu/d\lambda$ la dispersión recíproca y ϵ un término de difracción que se estima en $0,3\text{ cm}^{-1}$ hacia 4500 Å y en $0,4\text{ nm}^{-1}$ hacia 4700 Å . Con esta fórmula, y dando a e_1 y e_2 los valores 120 y $100\text{ }\mu$, resulta $\Delta\nu \approx 10\text{ cm}^{-1}$, que es justo el límite para poder separar las dos líneas.

Por otro lado, la relación de intensidades entre las dos líneas, varía relativamente muy poco ($\sim 3\%$), al aumentar la rendija espectral de $2,7$ a 11μ , como se indica en la tabla VII para el caso de una constante de tiempo de $0,75$ seg.

T A B L A VII

$R_e \text{ cm}^{-1}$	2,7	5,4	8	11
I_B/I_T	1,17	1,16	1,15	1,14

En la figura 26 se observa también que la constante de tiempo empleada afecta considerablemente a la resolución y al contorno de las bandas. La tabla VIII indica como esta alteración de contorno, se traduce también en una variación considerable de la relación entre las intensidades aparentes (en el máximo), de las dos líneas, para una rendija de $2,7\text{cm}^{-1}$.

T A B L A VIII

R.C. seg	0,75	1	2	3
I_B/I_T	1,17	1,24	1,03	1,04

Casi siempre es más conveniente utilizar constantes de

tiempo pequeñas aún con perjuicio de que el ruido sea elevado.

Si se realizan tres registros a velocidades de barrido diferentes, siendo constantes la rendija, 60μ , la sensibilidad, 1 m V, y la constante de tiempo, 1 seg; se puede apreciar como disminuye la resolución y se produce una deformación de las bandas, al aumentar la velocidad de barrido. La tabla IX indica como varía bastante también la razón de intensidades aparentes de las dos bandas:

T A B L A IX

Velocidad $\text{cm}^{-1}/\text{min}$	92	184	368
I_B/I_T	1,18	1,06	1,02

Otra prueba que hemos hecho es la influencia de la alta tensión de alimentación del T.M.E., sobre la resolución y la razón de intensidades; sólo a tensiones por encima de 950V hay pérdida de resolución debido a que aumenta mucho el ruido y se hace necesario emplear constantes de tiempo grandes. En la tabla X se observa como la razón de intensidades se mantiene bastante constante al variar la alta tensión, para una rendija de 60μ , una constante de tiempo de 1 seg y una sensibilidad de 1 m V.

T A B L A X

Alimentación T.M.E. en V	600	700	800	900
I_B/I_T	1,14	1,12	1,15	1,12

Esto es particularmente interesante cuando se quieren medir intensidades y se hace necesario emplear distintas condiciones. Pero en general, debido a la ausencia de relaciones cuantitativas entre velocidad de barrido, constante de tiempo y rendija espectral, es por lo que se hace necesario, en la medida de intensidades y polarizaciones, obtener los espectros, a comparar, en análogas condiciones.

De los registros de la fig. 26, parece que el mejor es el que está hecho con una rendija de 60μ y constante de tiempo 1 seg, a la velocidad de $1,5\text{ cm}^{-1}/\text{seg}$, con lo cual se confirma la utilidad de la fórmula de Schubert (II-8) según la cual $v\tau/e \approx 0,25$.

Hemos hecho pruebas, análogas a las anteriores para lograr separar las bandas del Tolueno a 3034 y 3051 cm^{-1} cuyas intensidades están en la relación 1:2. La rendija de salida sigue siendo de 100μ para poder hacer comparaciones con las medidas anteriores, esto nos exige una rendija de en

trada menor de 8μ si queremos separar las bandas. Una rendija tan reducida no la podemos emplear pues la intensidad de las bandas se hace muy pequeña, pero ya desde rendijas menores de 40μ se empieza a notar el hombro que la banda a 3034 forma en la 3051 , que se hace muy acusado para 20μ , incluso con la constante de tiempo de 1 seg.

Como resultado de todos estos ensayos se puede concluir que el espectrómetro es capaz de resolver bien, dos bandas Raman de mediana intensidad separadas por unos 7 cm^{-1} , lo cual, tratándose de líquidos suele resultar suficiente, ya que el orden de magnitud de la anchura media de las líneas Raman es de unos 10 cm^{-1} . La resolución puede mejorarse algo empleando rendijas más estrechas, en cuyo caso el espectro se deberá registrar con mayor lentitud, para una constante de tiempo dada. Cuando se desea realizar sólo medidas de intensidades, es preferible, en todo caso, emplear rendijas mayores, aún a costa de la resolución, si ésta no es indispensable.

C) La relación señal/ruido de fondo

Este cociente carece de significado si no se precisa la banda escogida. Con un tubo Raman de 11 ml y una constante de tiempo de 3 seg, la relación señal/ruido, para la banda a 459 cm^{-1} del Cl_4C resultó del orden de 190/1 y para la banda a 992 cm^{-1} del benceno del orden de 285/1. Como se vé, y puesto que la línea del benceno es unas 2,12 veces más intensa que

la del Cl_4C , la razón señal/ruido de fondo se mantiene bastante proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad, pues suponiendo exacta la razón señal/ruido de fondo de la 459 cm^{-1} se obtiene para la banda a 992 cm^{-1} .

$$190 \sqrt{\left(\frac{2.12}{1.00}\right)} = 277 \approx 285$$

Para bandas menos intensas, esta ley no se verifica y la relación señal/ruido disminuye cada vez más.

Nuestros valores son un poco menores que los que se obtienen con otras instalaciones, pero opinamos que esta medida es un poco subjetiva, (en un catálogo de la ARL se da la relación 250/1 para la banda del Cl_4C , y otros autores dan valores incluso mayores).

D) Reproductibilidad

La precisión en la medida de intensidades de las bandas Raman depende fundamentalmente de la estabilidad a lo largo del tiempo de todos los componentes de la instalación: fuente, receptor, amplificador y registre, es decir de la reproductibilidad de los espectros obtenidos. Desempeñan también un papel muy importante los tubos Raman que empleemos así como su posición en la fuente excitatriz.

Para comprobar la reproductibilidad de nuestra insta

lación hemos medido trece espectros de Cl_4C , registrados en muy diferentes fechas, desde Enero de 1965 a Abril de 1966. Las condiciones han sido muy diferentes de unos espectros a otros, sólo la velocidad se ha mantenido constante en $92 \text{ cm}^{-1}/\text{min.}$, también los tubos portasustancias han variado, aunque los más corrientes han sido los de 11 y 16 ml. En la tabla XI se resumen nuestras medidas, dando el coeficiente de difusión relativo de las diferentes bandas del Cl_4C , tomando $k_{459}=1,000$.

Como se vé, a pesar de ser bastante diferentes las condiciones de registro, el error relativo medio oscila entre 1,3 y 1,8% y el error máximo es del orden del 3,5%. En la tabla XII damos los coeficientes de difusión obtenidos por diversos investigadores (94) en la última columna están nuestros datos para que sirvan de comparación. Las diferencias que se observan entre unos y otros valores no son de extrañar si se tiene en cuenta que se han obtenido con aparatos muy diferentes unos de otros y condiciones operatorias distintas (rendija, constante de tiempo, receptor, etc..)

E) Obtención de espectros típicos. con registro fotoeléctrico

En las figuras 27 a 33 se dan las reproducciones fotográficas de los espectros Raman registrados con nuestra instalación de algunas sustancias corrientes. Todas ellas, excepto el S_2C , se destilaron inmediatamente antes de hacer el espectro, introduciéndose el líquido destilado directamente

en el tubo portasustancias para evitar en lo posible contaminaciones de polvo ambiente que siempre hacen aumentar el fondo continuo. El S_2C está tomado directamente del frasco, a pesar de lo cual no se nota mucha diferencia en el nivel de ruido, comparado con los demás espectros.

Sobre cada una de las bandas se ha indicado su frecuencia en cm^{-1} , en algunos espectros puede observarse una parte de la línea excitatriz y en los extremos del espectro el nivel (y ruido) de la corriente negra. Las abreviaturas empleadas significan: S: sensibilidad del aparato de medida, R_e : abertura de la rendija de entrada, R_s : Abertura de la rendija de salida, R.C: constante de tiempo, v: velocidad de barrido.

Como se vé, los espectros han sido registrados en condiciones que podemos calificar como correspondientes a un rápido examen, ya que la velocidad de barrido era de unos $100cm^{-1}/min$, con lo que el tiempo de registro de todo el espectro fue de una media hora. Puede observarse que, no obstante, se han logrado separar algunas bandas relativamente próximas, como el doblete $1584-1605\ cm^{-1}$ en el benceno y $1002-1030$, así como $1585-1609$, en el tolueno. Así mismo, fig. 28 en estas condiciones de registro rápido se observa también resuelto el doblete $762-791\ cm^{-1}$ del CCl_4 .

En los espectros de las figs. 28, 31, 32 y 33, correspondientes a Acetona, Cloroformo, Sulfuro de Carbono y Acetonitrilo, se han registrado sólo las zonas del espectro en que

T A B L A X I

nº R.C seg	k ₂₁₈	k ₃₁₈	k ₇₆₂	k ₇₉₁
1 0,75	0,753	0,903	0,236	0,236
2 0,75	0,735	0,867	0,234	0,224
3 1	0,734	0,872	0,227	0,234
4 1	0,735	0,903	0,229	0,232
5 1	0,747	0,871	0,225	0,229
6 2	0,740	0,894	0,226	0,234
7 2	0,750	0,912	0,230	0,232
8 2	0,763	0,914	0,222	0,237
9 2	0,750	0,867	0,232	0,232
10 2	0,724	0,878	0,228	0,230
11 3	0,731	0,883	0,234	0,236
12 3	0,762	0,899	0,234	0,234
13 3	0,743	0,896	0,238	0,237
k _{medio}	0,744±0,01	0,889±0,015	0,230±0,004	0,232±0,003
Δk	1,3 %	1,7 %	1,8 %	1,3 %
Δk _{máximo}	3 %	2,8 %	3,5 %	3,5 %

T A B L A X I I

cm ⁻¹	A.R.L.	Bernstein	Busing	Chien-Bender	Kinell	Michel Duyckaerts	Morino	Huet B-II
218	0,690	0,755	0,760	0,820	0,726	0,774	0,962	0,744
314	0,850	0,877	0,900	0,930	0,864	0,908	1,05	0,889
762	—	—	—	—	—	0,232	—	0,230
791	—	—	—	—	—	0,238	—	0,232

se encuentran bandas Raman.

Los espectros de las figuras 27a 30, son los mismos que los fotográficos de las figs. 22 a 25; no hay duda de que por lo pronto hemos ganado en sencillez de obtención, pero además la medida de frecuencias es mucho más fácil con registro directo, y los valores de los factores de polarización y de intensidades sólo ofrecen una cierta garantía cuando se realizan mediante registro fotoeléctrico.

Aunque con el método fotográfico se obtienen a la vez las líneas Stokes y anti-Stokes, generalmente esto no es necesario y por eso, con detección fotoeléctrica sólo se suelen registrar las líneas Stokes. No obstante, en el espectro de la fig. 34, también del Cl_4C , se han registrado las líneas antiStokes, de mayor frecuencia que la línea excitatriz, (que en nuestro caso es la línea λ del Hg). Obsérvese cómo las líneas Stokes son mucho más intensas que las antiStokes, y como las líneas Raman tienen una intensidad débil comparada con las líneas Rayleigh, pues, éstas están registradas a través de un filtro que atenúa su intensidad.

Las condiciones de registro, que están puestas en cada espectro, han sido seleccionadas en cada caso según se discutió anteriormente. Si se dispone de substancia suficiente, se prefiere utilizar los tubos de mayor capacidad, pero no es necesario exagerar, y por eso nunca hemos pasado de los de once

CCl_4

RCA 1P21, 800V

$S = 1\text{mV}$

$R_e = 150\mu = 12\text{cm}^{-1}$

Altura $R_e 1\text{cm}$

$R_s = 100\mu$

$v = 92\text{cm}^{-1}/\text{min}$

$RC = 2\text{seg}$

Tubo Ráman 5ml

Lámpara Toronto 14,5A

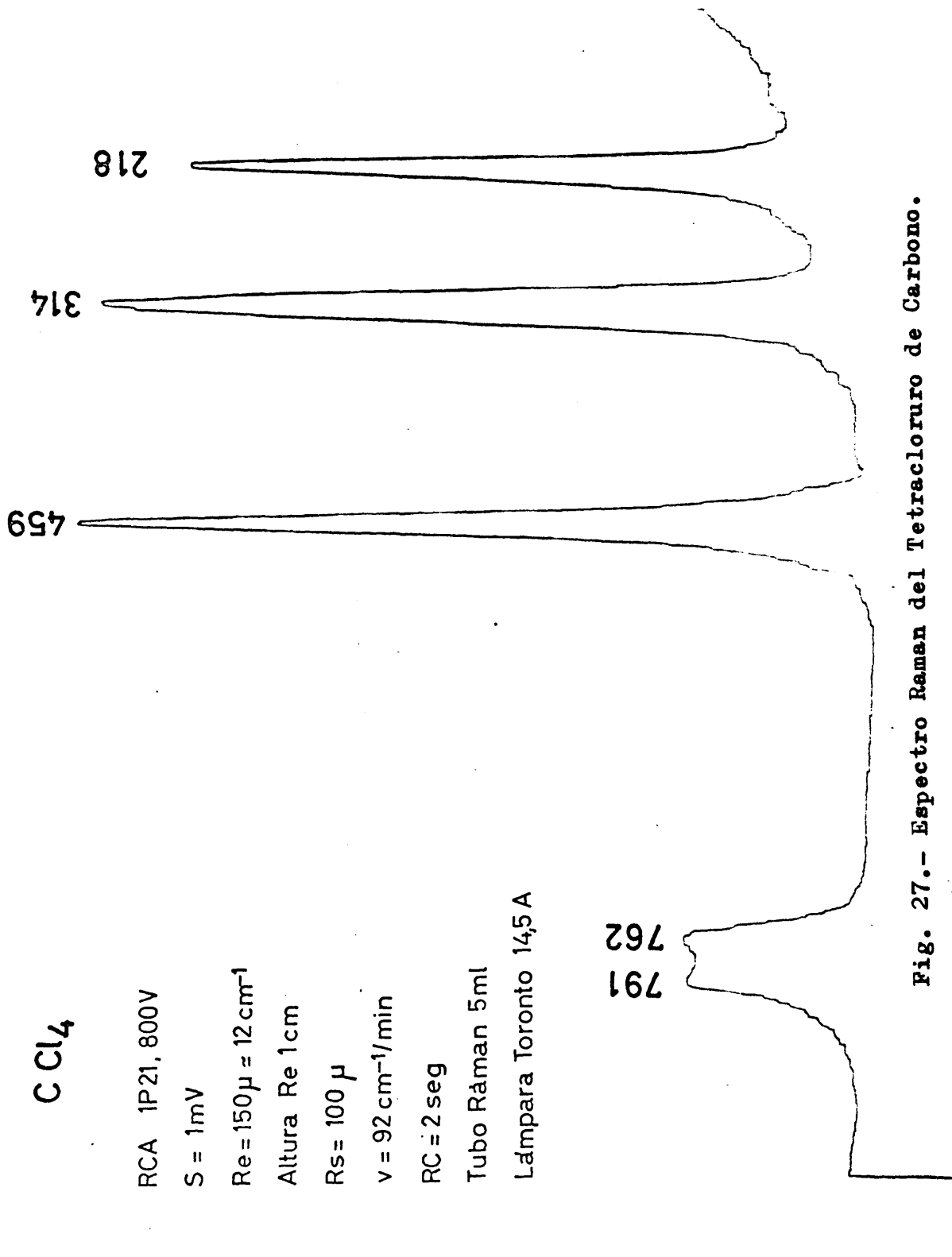


Fig. 27.- Espectro Raman del Tetracloruro de Carbono.

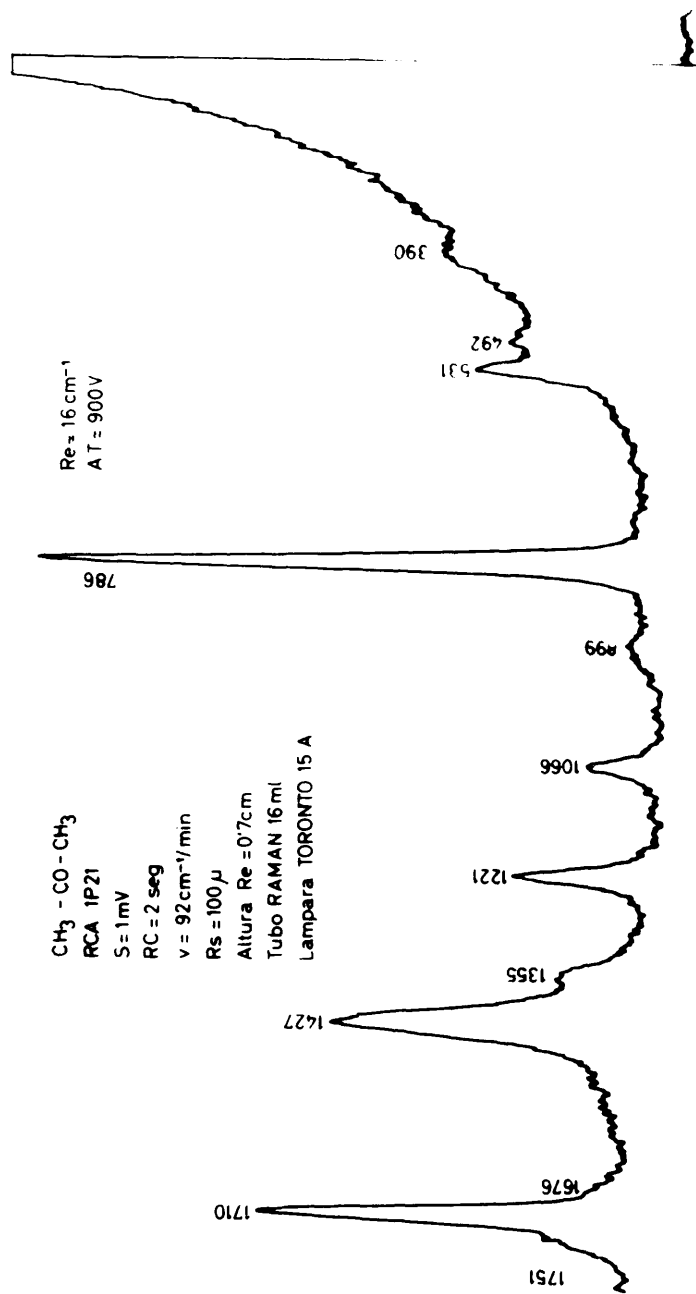
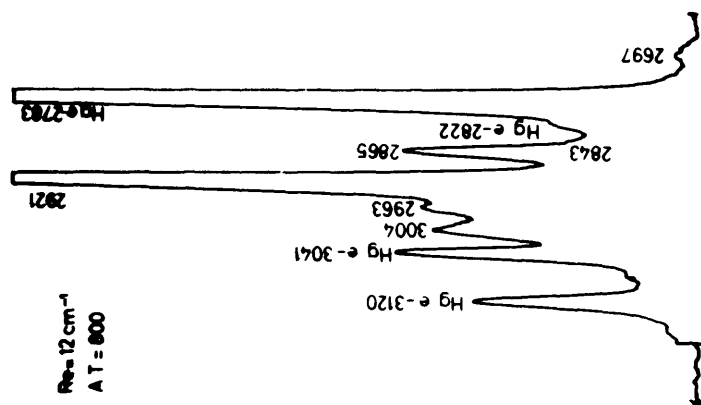


Fig. 28.- Espectro Raman de la Acetona

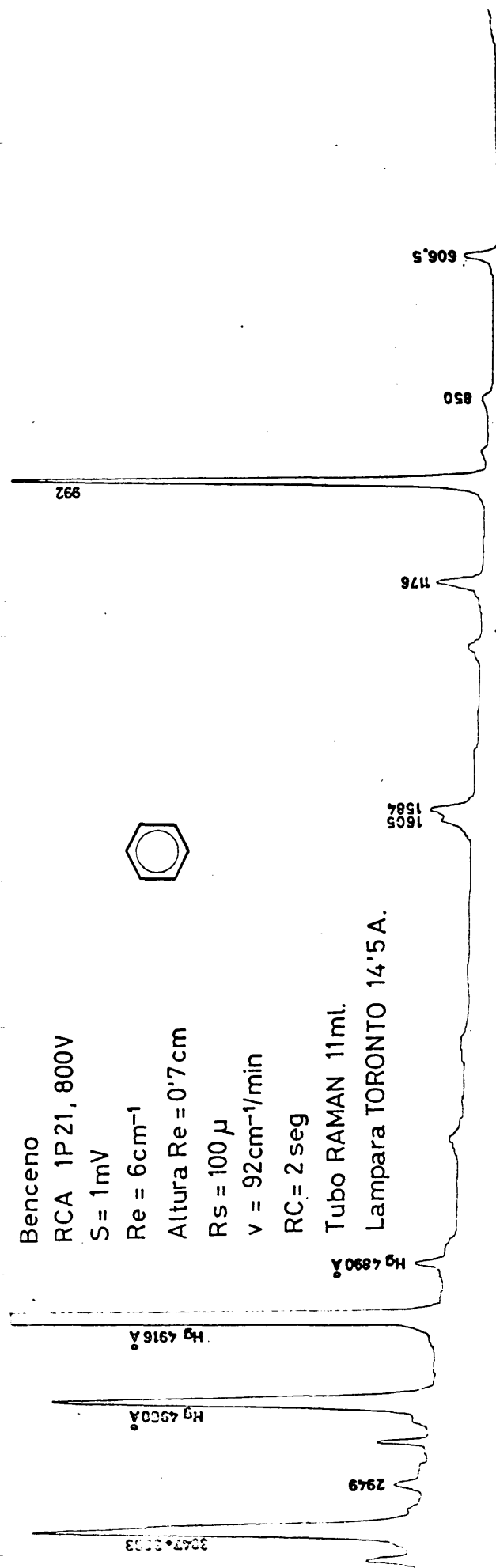


Fig. 29.- Espectro Raman del Benceno

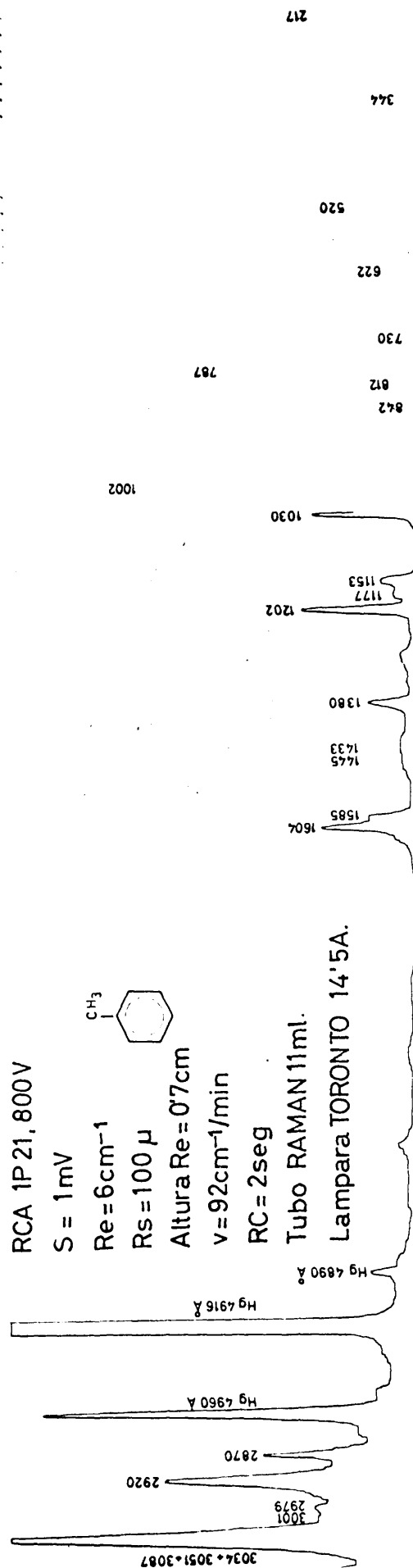


Fig. 30.- Espectro Raman del Tolueno

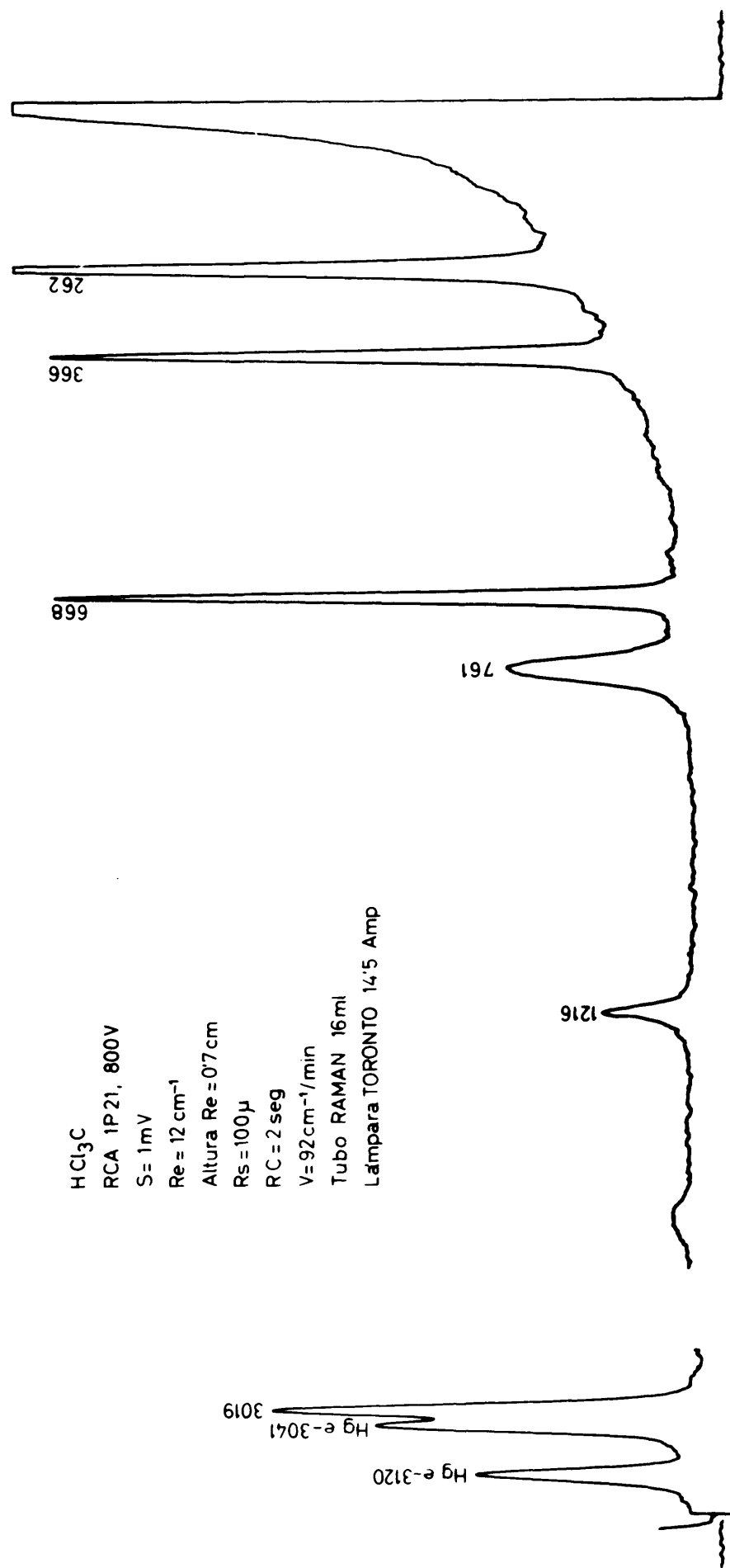


Fig. 31.- Espectro Raman del Cloroformo

S₂C
RCA 1P21, 700V
S = 1mV
Re = 12 cm⁻¹
Altura Re = 0.7 cm
Rs = 100 μ
RC = 2 seg
v = 92 cm⁻¹/min
Tubo RAMAN 16 ml
Lampara TORONTO 13.5 Amp

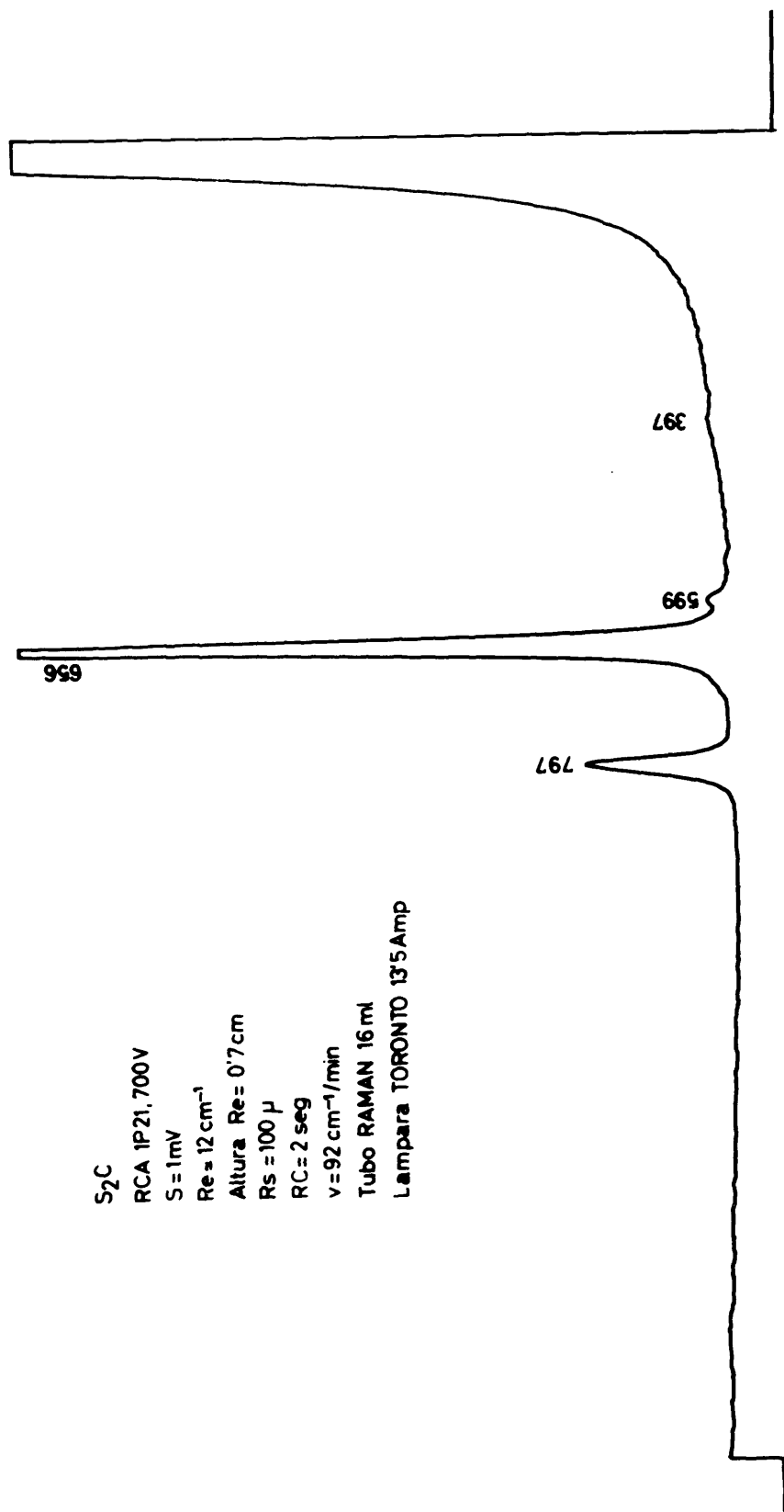


Fig. 32.- Espectro Raman del Sulfuro de Carbono

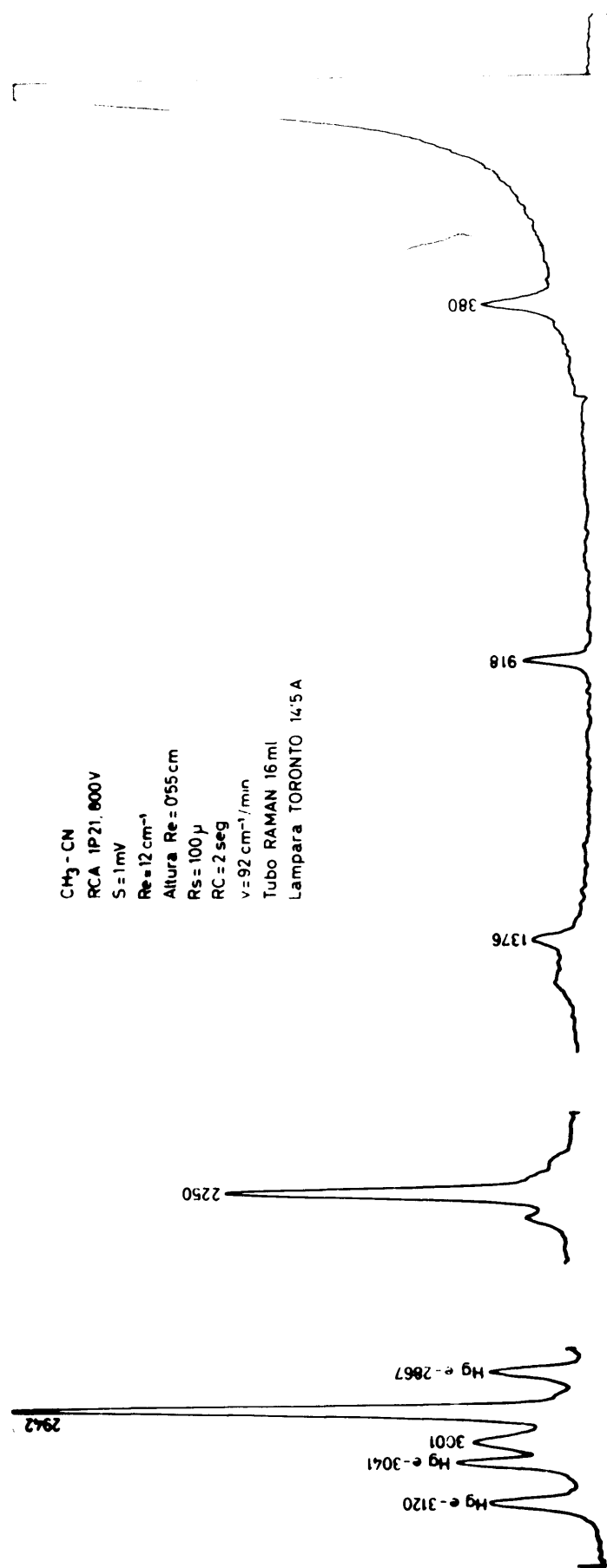


Fig. 33.- Espectro Raman del Acetonitrilo.

C₄C

LINEAS STOKES

RCA 1P21, 800v

S = 1mv

Re = 100 μ = 9 cm⁻¹

Rs = 100 μ

ν = 92 cm⁻¹/min.

RC = 1 seg

Tubo Raman 15 ml.

Lampara Toronto 14,5 amp.

e - 791
e - 762

e - 459

e - 459

e - 314

e - 218

Hg - e
Hg - f
Hg - g

e + 218

e + 314

e + 459

LINEAS ANTI-STOKES

Fig. 34.- Espectro Raman del Tetracloruro de Carbono, líneas Stokes y Anti-Stokes

o de los de dieciseis ml.

El índice de refracción de la substancia y las dimensiones del tubo, nos indican la altura de la rendija de entrada y el enfoque del sistema. A continuación se suele hacer un espectro de la substancia con la velocidad más rápida, y a unas condiciones medias de los demás elementos tales como $R_0 = 100 \mu$, Alta tensión 760 V, R.C. = 1 seg, y el agua de refrigeración a unos 50° C, que son las condiciones óptimas experimentales (III-2).

Con esto ya nos podemos hacer una idea de la posición e intensidad de las bandas y corregir los valores elegidos anteriormente. Ahora ya se puede registrar el espectro con velocidades más lentas. No suelen ser necesarias más pruebas si lo que se pretende es una simple identificación, más si lo que se quiere es hacer el estudio de las intensidades y polarizaciones de una substancia desconocida, habrá que repetir el espectro otras muchas veces en diferentes condiciones, primero todo entero, y después por zonas.

Como resumen de las pruebas sistemáticas realizadas con el espectrómetro, llegamos a la conclusión de que interesa trabajar con sensibilidades elevadas, del aparato de medida, aún con perjuicio de aumentar el ruido, en cambio como ya señalamos antes, es conveniente, si se puede, que tanto la rendija espectral como la constante de tiempo sean pequeñas. La alta tensión de alimentación del fotomultiplica-

dor, tiene un valor crítico para cada tubo de los que hemos ensayado, por encima del cual los registros resultan inaprovechables debido al enorme nivel de ruido, que obligaría a emplear constantes de tiempo muy grandes. Con el mejor de nuestros tubos se notan más detalles con 700 V y sensibilidad 0,3 m V, que con 800 V y sensibilidad 1 m V, aunque el ruido aumente un poco, por eso a veces preferimos emplear aquellas condiciones en vez de éstas.

A la vista de los espectros obtenidos, el funcionamiento del aparato se puede considerar satisfactorio. Basta recordar que en la mayoría de los espectrómetros citados en la bibliografía, resulta normal utilizar constantes de tiempo comprendidas entre 3 y 5 seg. con anchuras de rendija del orden de 10 cm^{-1} y mayores.

IV-2 MEDIDA DE FRECUENCIAS

El procedimiento más cómodo, es la interpolación lineal, a partir de las frecuencias conocidas de las bandas de otra substancia. Pero la distribución de frecuencias a lo largo del espectro no es lineal, y por eso no pueden sobrepasarse, por término medio, distancias de 100 cm^{-1} , sin pérdida grande de exactitud. Esto exige una fuente con muchas bandas de frecuencia conocida, y poder registrar su espectro a la vez que el espectro Raman. Para esto se suele emplear una lámpara de Ne, proyectándose su luz sobre la rendija de entrada del espectrógrafo mediante un espejo, ya que el eje óptico lo ocupa la luz del espectro principal. En la instalación montada, utilizamos al principio la interpolación con Ne, pero tenía algunos inconvenientes y por eso en la actualidad empleamos otro procedimiento.

Para establecer una escala de frecuencias sobre la carta de registro, independiente de variaciones aleatorias de velocidad del registrador, se obliga a este a trazar unas marcas periódicas gobernadas por el mecanismo de registro. El movimiento de este último arrastra una rueda de lavas cuyas entalladuras accionan un conmutador para la carga y descarga de un condensador de $1 \mu \text{F}$.

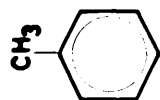
La carga se efectúa rectificando la corriente alterna de la red con un pequeño rectificador OA 210 y una resistencia de 220Ω que limita la intensidad a unos 500 mA , y un

condensador de $16 \mu F$ que actúa como depósito o reserva. Este condensador transfiere su carga al de $1 \mu F$, cuya misión es descargarse sobre el bobinado de un relé.

El relé produce brevísimas interrupciones del circuito de registro suspendiendo la llegada de la señal. En estos instantes el registro queda sometido sólo a la acción de una pila de 1,3 V en serie con $4,7 M\Omega$. La pluma del registrador inicia un rápido retroceso de sólo algunas centésimas de segundo que es lo que dura la excitación del relé.

Estos retrocesos periódicos se traducen en cortos trazos rectilíneos que representan distancias iguales recorridas por el mecanismo de exploración. Si la velocidad de la banda de papel no es uniformemente constante, o si no lo es la velocidad de barrido del espectro, los trazos no aparecerán igualmente espaciados, pero seguirán representando, respecto del gráfico trazado, distancias iguales a lo largo del espectro explorado.

En la fig. 33 se ve una parte del espectro del Tolueno con marcas, éstas distan entre sí unos 4,5 mm, trazándose unas 210 marcas en un espectro de 3.000 cm^{-1} . A cada señal o marca le asignamos un número de acuerdo con una escala de 0 a 1000 grabada sobre la base del sistema de barrido. Los espectros Raman excitados por la línea g , se suelen iniciar entre 430 a 440, cayendo los 3000 cm^{-1} , hacia 640.



RCA 1P21, 800 V

S = 1mv.

Re = 9 cm^{-1}

A.T. = 760 V.

RC = 1 seg

Rs. = 100μ

$\nu = 92\text{ cm}^{-1}/\text{min.}$

Tubo Raman 16 ml.

Lampara Toronto 14'5 Amp.

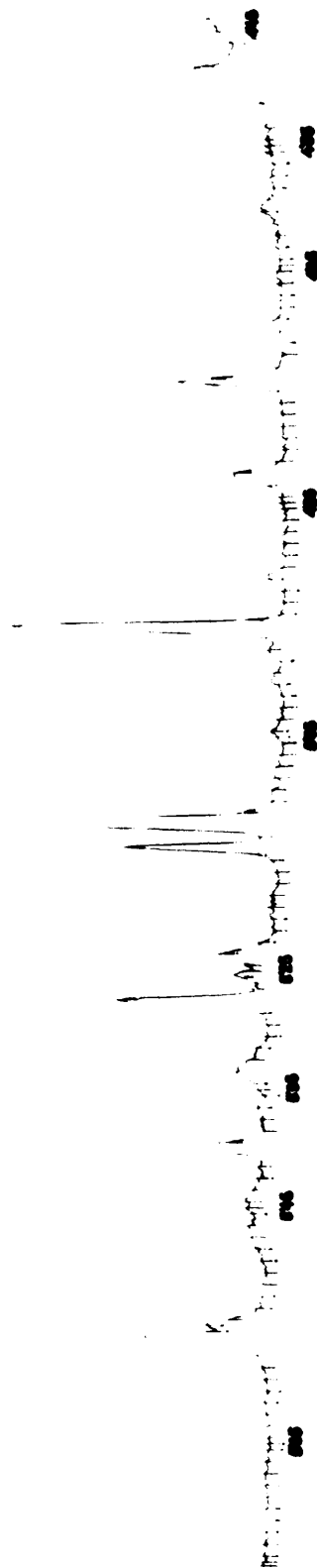


Fig.35.- Espectro Raman del Tolueno, con señales

Al principio formamos una tabla de calibrado, registrado espectros de diversas sustancias con bandas perfectamente conocidas. De esta tabla por interpolación, podía deducirse la frecuencia de cualquier banda de una sustancia desconocida. Pero este sistema sólo introduce con respecto al anterior la mejora, de que la interpolación se realiza con más precisión, ya que la tabla varía ligeramente con la temperatura, igual que la curva de dispersión del monocromador. Esto nos obligaba a registrar también con señales, antes o después del espectro desconocido un par de bandas de frecuencia conocida de alguna otra sustancia. Lo que nos daba un factor de corrección para las medidas.

Con los métodos anteriores queda sin corregir una de las principales fuentes de error en la determinación de frecuencias, que es, la variación de la posición relativa entre bandas de diferentes espectros, generalmente de sustancias distintas, pero a veces de la misma sustancia, registrados con un intervalo de varios días. Esto muy bien puede achacarse, en primer lugar a imperfecciones mecánicas del sistema de barrido, y además, al empleo de distintas anchuras de rendija, a variaciones en la temperatura de termostatación de los electrodos de la lámpara y a la pureza de la muestra.

Esto nos ha conducido a buscar una expresión algebraica que relacione las señales sobre el espectro con la curva de dispersión del espectrógrafo, pero que sea al máximo independiente de la variación de posición de unos espectros a otros.

La expresión utilizada es una ecuación lineal, con un término de corrección cuadrático:

$$v = x [a - b (\Delta - x)] \quad (\text{IV-2-1})$$

donde v da ya directamente la frecuencia de los desplazamientos Raman, si x es la separación en marcas entre la línea Raman que vamos a calcular y la línea excitatriz; a es el número de cm^{-1} por señal que hay por término medio a lo largo de todo el espectro; Δ es el intervalo total barrido y b es una constante.

Con esta sencilla ecuación se reproduce muy bien la curva de dispersión del monocromador en cualquier zona del espectro. Los valores calculados con ella dependen sólo de la substancia dispersante y de la posición de la línea Rayleigh producida por la excitatriz.

En los espectros Raman, salvo algunas excepciones (67), nunca se sobrepasan los 3400 cm^{-1} , por eso, para calcular el valor de a , se ha tomado la línea Rayleigh dispersada a 5121 Å , equivalente a 19314 cm^{-1} . Esta línea aparece en todos los espectros cuando se emplea sólo el filtro de NO_2K , y su distancia a la e ha de ser fija para cualquier tipo de espectro. Promediando un gran número de espectros, se ha obtenido la distancia de 238,4 marcas, entre las dos líneas Rayleigh; con lo que $a = 3414 \text{ cm}^{-1} / \Delta \text{ marcas}$, vale $14,32 \text{ cm}^{-1} / \text{marca}$.

El valor de \underline{b} se deduce a partir de medidas sobre espectros de frecuencia conocida, obteniéndose $b = 1,17 \cdot 10^{-2} \sim 1,2 \cdot 10^{-2}$. Como al registrar un espectro no se suele ver la línea excitatriz por su gran intensidad, es mejor referir las medidas a la línea a 5121 \AA , con lo que la ecuación queda como:

$$v = (238,4 - y)(14,32 - 0,012 y) \quad (\text{IV-2-2})$$

Siendo y la distancia entre la línea a 5121 \AA y la banda a medir.

Cuando se hace necesario trabajar con filtro de Rodamina se utiliza para medir las frecuencias una ecuación análoga a la anterior, pero referida a la línea \underline{d} , que es la única línea Rayleigh que aparece a partir de 1500 cm^{-1} .

En la aplicación de las ecuaciones anteriores, hay que medir con la máxima exactitud la posición de las bandas, calculando la primera cifra decimal, aunque con costumbre es suficiente una estimación visual de ésta última.

Los errores que se cometen, nunca pasan de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, pero pueden mejorarse variando el valor de \underline{b} entre $1,15 \cdot 10^{-2}$ y $1,2 \cdot 10^{-2}$ según se trate de los extremos o del centro del espectro. El valor de \underline{b} más conveniente en cada caso particular puede calcularse con cualquiera de las líneas Rayleigh dispersadas, que se han incluido en la parte inferior de la

tabla XIII, las intensidades se han tomado adaptando la tabla de Schrötter (42), según nuestras medidas la banda Raman a 459 cm^{-1} del Cl_4C , tendría en esta escala, aproximadamente el valor 100.

En la parte superior de la tabla XIII se da la frecuencia de las bandas conocida su posición, en intervalos de 3 marcas, no se toman intervalos más pequeños por que esta tabla varía de unas sustancias a otras, como para calcular se ha partido de un valor medio, puede servir de indicación de la zona que se está explorando.

T A B L A XIII

Frecuencias de las líneas en determinadas posiciones

Señal	$\nu_{cm^{-1}}$	señal	$\nu_{cm^{-1}}$	señal	$\nu_{cm^{-1}}$	señal	$\nu_{cm^{-1}}$
430	43	490	769	550	1587	610	2507
435	102	495	839	555	1660	615	2590
440	161	500	910	560	1733	620	2667
445	221	505	973	565	1806	625	2748
450	281	510	1040	570	1881	630	2830
455	342	515	1107	575	1956	635	2912
460	403	520	1175	580	2032	640	3000
465	464	525	1244	585	2108	645	3082
470	525	530	1313	590	2185	650	3166
475	586	535	1376	595	2260	655	3249
480	647	540	1453	600	2341	660	3334
485	708	545	1525	605	2420		

Líneas del Hg dispersadas por efecto Rayleigh

señal	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu_{cm^{-1}}$	I_{rel}	señal	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu_{cm^{-1}}$	I_{rel}
550,6	4685	1598	0,7	613,0	4897	2525	1,2
556,1	4702	1676	1,5	615,7	4916-d	2602	5800
562,9	4722	1767	2,0	627,4	4960	2783	170
570,2	4748	1882	3,0	629,8	4970	2823	3,0
578,0	4778	2015	0,7	632,0	4981	2865	13,0
580,3	4782	2032	3,5	635,0	4991	2909	2,0
584,7	4813	2166	1,8	642,5	5026	3043	25,0
592,0	4822	2208	1,5	648,0	5046	3122	22,0
593,4	4827	2229	5,5	660,8	5102	3343	7,0
595,0	4833	2252	0,8	664,7	5121	3412	29,0
608,5	4883	2465	4,5	668,7	5138	3481	3,5
610,1	4890	2494	15,0				

IV-3 MEDIDA DE LA POLARIZACION DE LAS LINEAS RAMAN

En II-9 se indicaron los dos métodos más corrientes para la medida de la polarización de las líneas Raman. Para su realización práctica, ha sido necesario montar un portafiltros especial (III-2) que sin necesidad de moverlo, permita cambiar fácilmente la lámina polarizante..

Las láminas polarizantes, de "Polaroid" sobre soporte plástico, las hemos enrollado entre dos tubos de vidrio concéntricos de 18,3 y 12,3 mm de diámetro interior, cerrando el conjunto por dos casquillos metálicos con un orificio central por el que penetra el tubo portasustancias.

En la fig 36 reproducimos el espectro Raman del Cl_4C y, debajo, el mismo espectro obtenido con luz polarizada paralela y perpendicularmente al eje del tubo portasustancias.

Aunque teóricamente $\rho_{459} \approx 0$ y $\rho_{314} < 1$, en el espectro del centro la banda a 459 cm^{-1} tiene una intensidad apreciable o I_{\parallel}/I_{\perp} se aleja bastante del valor teórico; igualmente la banda a 314 cm^{-1} debería ser menos intensa en el espectro del centro que en el de abajo y, sin embargo, es al revés. Análogas consideraciones pueden hacerse para las bandas a 218, 762 y 791 que, teóricamente, se las considera como despolarizadas .

El error cometido en la medida con nuestro montaje es de-

1

CCl₄

Sin polarizador



2

**Polarizador
vertical**



3

**Polarizador
cruzado**



Fig. 36.- Espectros Raman (polarizados) del CCl₄

masiado importante para que los resultados sean útiles, a menos que se corrijan los valores obtenidos. Para esto hemos utilizado dos procedimientos.

A) Método de la recta de calibrado

Se ha medido el factor de polarización ρ de unas cuantas bandas de las cuales se sabe el verdadero valor de ρ , tales son 218 y 314 y 459 cm^{-1} del Tetracloruro de carbono, 992 cm^{-1} del Benceno y 655 del Sulfuro de Carbono. Se ha hecho la representación gráfica de los valores observados ρ_{obs} , frente a los valores verdaderos ρ_{verd} . Estos últimos están tomados de la bibliografía y en general suelen coincidir con el valor teórico.

La fig. 37 y la tabla XIV, resumen nuestras medidas, ya que cada valor es el promedio de los valores obtenidos en varios espectros.

T A B L A XIV

Medida del factor de polarización como alturas en el máximo

Substancia	Cl_4C			C_6H_6	S_2C
banda (cm^{-1})	218	314	459	992	655
ρ_{obs}	1,29	1,40	0,45	0,40	0,59
ρ_v	0,86	0,86	0,013	0,038	0,25

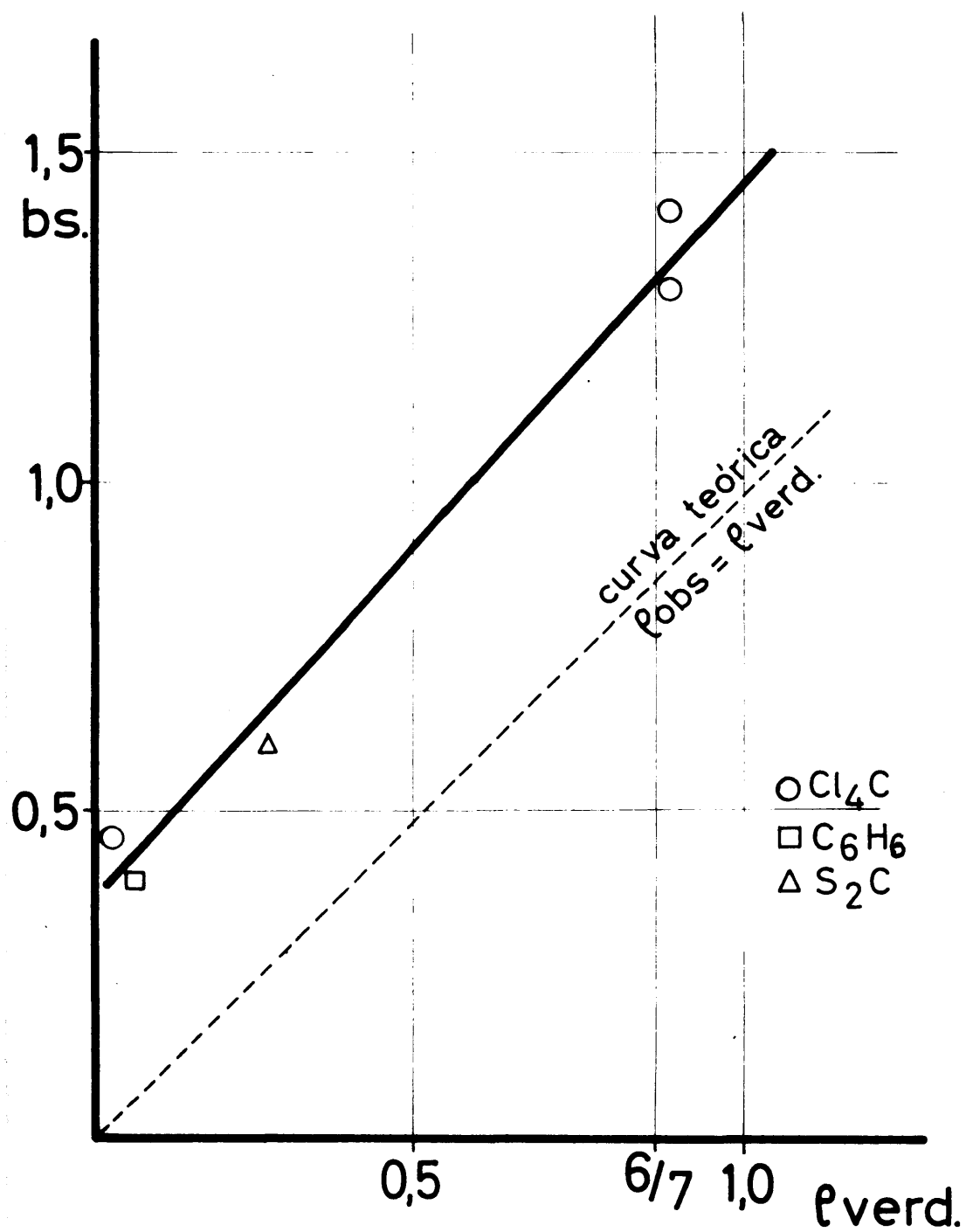


Fig : 37 .- Recta de calibrado para medir el factor de polarización .

T A B L A XV

Medida del factor de polarización del HCl_3C como altura en el máximo.

Banda cm^{-1}	262	366	668	3019
$\rho_{\text{observado}}$	1,32	0,57	0,49	0,54
$\rho_{\text{leído}}$	0,85	0,18	0,11	0,15
$\rho_{\text{verdadero}}$	0,86	0,14	0,03	0,24

Las condiciones de registro de los espectros de HCl_3C polarizado, aunque han variado de unos espectros a otros, no se han salido de las condiciones empleadas para registrar los espectros de Cl_4C , S_2C y C_6H_6 . Obsérvese sin embargo, que los factores de polarización leídos en la gráfica dan sólo una idea de la magnitud de los factores de polarización verdaderos. Cuando se quieren resultados más precisos es necesario recurrir a algún tipo de cálculo como se describe a continuación.

B) Método de Koningstein y Bernstein

De las ecuaciones II-9-6 y 7 en la pag. 71 se deduce para las bandas a 459 y 317 cm^{-1} del Cl_4C que:

$$T_{\text{sen}}^2 \rho = 1,463^2 \cdot \rho_{\text{obs.459}} = 2,140 \cdot 0,41 = 0,877 \quad (\text{IV-3-1})$$

$$T = \frac{7 \cdot \rho_{\text{obs.317}} - \rho_{\text{obs.459}}}{6} = \frac{7 \cdot 1.70 - 0.41}{6} = 1.915 \quad (\text{IV-3-2})$$

Las intensidades de los espectros polarizados se han medido como cociente de áreas. Por esto se han planimetrado y triangulado todas las bandas.

De la ecuación II-9-5 se deduce que el factor de polarización de una banda desconocida viene dada por:

$$\rho_{\text{cal.}} = \frac{n^2 \cdot \rho_{\text{obs}} - T \cdot \text{sen}^2 \theta}{n^2 \cdot T - T \cdot \text{sen}^2 \theta} = \frac{n^2 \cdot \rho_{\text{obs}} - 0.877}{1.915 n^2 - 0.877} \quad (\text{IV-3-3})$$

Con esta ecuación, válida sólo para nuestro montaje, podemos calcular los factores de polarización de cualquier sustancia, no importando las condiciones elegidas de unas sustancias a otras, ya que la relación de áreas se mantiene sensiblemente constante.

Para probar la utilidad de la ecuación se han calculado los factores de polarización de todas las bandas mencionadas en el método anterior y además la 762 y 791 cm^{-1} del Cl_4C ; la tabla XVI, recoge los valores obtenidos.

A la vista de la tabla, los resultados se pueden considerar satisfactorios, ya que el valor de $\rho_{\text{verd.}}$ tabulado para la banda a 668 cm^{-1} suele oscilar de unos autores a otros entre 0,04 y 0,13 y el valor aquí calculado cae dentro de este intervalo.

T A B L A XVI

Cálculo del factor de polarización a partir de las áreas .

Substancia	n_D	banda	ρ_{obs}	$\rho_{calc.}$	$\rho_{verd.}$
Cl_4C	1,463	218	1,65	0,84	0,857
		317	1,70	0,857	0,857
		459	0,41	0,0	0,013
		762	1,63	0,82	0,847
		791	1,62	0,81	0,832
C_6H_6 S_2C_6	1,501	992	0,44	0,032	0,032
	1,629	655	0,68	0,23	0,25
HCl_3C	1,498	262	1,64	0,82	0,857
		366	0,60	0,137	0,134
		668	0,52	0,085	0,03
		3019	0,65	0,20	0,24

La ecuación anterior puede variar ligeramente de unas experiencias a otras, ya que tanto T como el ángulo de convergencia θ puede cambiar debido sobre todo a alteraciones en el espesor de la solución filtro. Por eso es más conveniente calculársela de nuevo cada vez.

En resumen, para bandas delgadas, e intensas puede emplearse la recta de calibrado sin grandes errores, para en bandas anchas se hace necesario utilizar el segundo método.

IV- 4 MEDIDA DE INTENSIDAD

Como ya indicamos en el apartado II-10, un método muy utilizado para la medida del I_{rel} o "coeficiente de difusión corregido relativo" es el desarrollado por Bernstein y Allen. En este método se comparan las intensidades de la banda de la sustancia A pura con la de la banda 459 cm^{-1} del Cl_4C puro, medidas separadamente y en condiciones idénticas, y se corrige la relación de intensidades medidas, de acuerdo con la ecuación II-10-2. No suele ser necesario considerar en todos los casos todos los factores de corrección ya que la influencia de algunos es pequeña, mientras que otros se determinan de una vez para siempre. (94).

Los factores que afectan a la intensidad de las bandas Raman, son de dos tipos. En primer lugar los que dependen de la naturaleza de la muestra, como son su índice de refracción y la absorción de la radiación tanto la excitatriz como la dispersada; y en segundo lugar los que son independientes de la muestra, como son la variación con la frecuencia de la transmisión del aparato y de la respuesta del detector, la convergencia de las radiaciones excitatriz y Raman, y otras variables instrumentales como anchura de la rendija, velocidad de barrido y constante de tiempo. Pero estos últimos factores pueden suslayarse si la sustancia patrón se registra en condiciones análogas a las de la sustancia problema. Según el

objetivo que se persiga, hay que prestar atención a unos u otros de los factores correctivos. Así, por ejemplo, si lo que interesa es el estudio de las intensidades, es necesario hacer la corrección completa de los datos experimentales. Por el contrario, si lo que vamos a hacer es el estudio comparado de una banda característica en un gran número de sustancias, para obtener reglas de correlación entre la intensidad y la estructura molecular, como la variación de intensidades suele ser apreciable podemos omitir ciertos términos correctivos. Veamos a continuación la influencia de estos factores, y el método que se ha seguido para su determinación en la instalación montada.

A) Medida de I_v/I_{459} :

Salvo en bandas muy finas, han de medirse las intensidades como áreas, esta es una operación engorrosa y que consume cierto tiempo. La medida de la "intensidad en el máximo", o coeficiente de difusión de Rank, es desde luego mucho más simple. Sin embargo, depende de todas las magnitudes que pueden afectar a la forma o perfil de las bandas Raman, y no es proporcional a la intensidad integrada, aún en el caso de bandas con el mismo contorno pero con distintos valores de esta intensidad integrada. Si se comparan los valores de I_{obs} de las tablas XV o XVI de la sección IV-3, se ve la falta de proporcionalidad entre altura en el máximo y áreas.

A pesar de todo, es muy corriente, el empleo del coe-

ficiente de difusión de Rank como medida de la intensidad, tomándose ciertas precauciones en su determinación y corrigiéndose con cierto número de factores de los que hablamos a continuación.

B) Corrección por la convergencia de la luz excitatriz:

$$1 + \rho_{459}/(1 + \rho_{obs})$$

La intensidad de la radiación Raman en una instalación real es función del ángulo formado por la radiación excitatriz y la dirección de observación. Este ángulo varía mucho de unas instalaciones a otras, y desde luego, la luz no incide sólo bajo un ángulo de 90° respecto a la dirección de observación, como se supone en un montaje ideal.

Un método para registrar datos independientes de este efecto es el que propusieron Rank y Kagarise (19), y consiste en rodear el tubo Raman con una película de "polaroid" orientada de tal modo que sólo transmita la radiación cuyo vector eléctrico sea perpendicular al eje del tubo. La intensidad que se registra de este modo no contiene ya ningún efecto debido a la convergencia de la radiación incidente.

Naturalmente, se podría también evitar la convergencia de la luz excitatriz mediante un sistema de pantallas adecuado,

esto sin embargo no resulta práctico a causa de la enorme pérdida que supone en la cantidad de luz excitatriz.

Bernstein y Allen proponen el factor de corrección $(1 + \rho_a)^{-1}$ donde ρ_a es el factor de polarización aparente u observado, medido según el método de Edsall y Wilson.

Rea (18) señala que esta corrección de Bernstein y Allen es equivalente a la observación de las intensidades Raman según el método de Rank y Kagarise; en efecto, la intensidad aparente I_a de una banda es la suma de las intensidades empleando polaroides:

$$I_a = I_{\parallel} + I_{\perp} \quad , \text{ y por tanto}$$

$$\frac{I_a^v}{1 + \rho_a^v} : \frac{I_a^{459}}{1 + \rho_a^{459}} = \frac{I_{a_{\parallel}}^v + I_{a_{\perp}}^v}{1 + (I_{a_{\parallel}}^v / I_{a_{\perp}}^v)} : \frac{I_{a_{\parallel}}^{459} + I_{a_{\perp}}^{459}}{1 + (I_{a_{\parallel}}^{459} / I_{a_{\perp}}^{459})} = \frac{I_{a_{\perp}}^v}{I_{a_{\perp}}^{459}}$$

En la ecuación (II-10-6) por claridad de exposición preferimos dejar los dos primeros factores originales de Bernstein y Allen, en vez de substituirlos por la expresión de Rea. Pero en nuestras medidas de intensidades relativas, hemos empleado esta última expresión.

C) Corrección por el índice de refracción de la sustancia:

$$n^2 / n_{Cl_4C}^2$$

La intensidad de las bandas Raman es proporcional al volumen de muestra empleado, o mejor dicho al volumen de muestra "visto" por el espectrómetro, este volumen depende del índice de refracción de la sustancia empleada. Por eso, aún en el caso de emplear tubos con igual volumen de sustancia, es necesario introducir una corrección por el distinto índice de refracción de las sustancias examinadas.

Woodward y George (104) han demostrado que la fracción de luz vista por el espectrómetro es inversamente proporcional al cuadrado del índice de refracción de la sustancia iluminada, y por tanto:

$$\text{Intensidad observada} = \text{intensidad verdadera} \cdot 1/n^2$$

Bernstein y Allen adoptan también esta corrección en $1/n^2$, a la que agregaron inicialmente un factor R_v que tenía en cuenta las pérdidas de la luz excitatriz incidente, por reflexión en la interfase vidrio-líquido. Long, Milner y Thomas (105) criticaron los resultados de Bernstein y Allen en el sentido de que el término correctivo R_v debería comprender también el efecto del campo interno, que no había sido tenido en cuenta en sus razonamientos y propusieron una posible extensión de éstos para tener en cuenta este efecto. Posteriormente Rea(18) consideró todo el problema desde su base, y, en primer lugar, demostró matemáticamente que si la luz excitatriz incide normalmente al eje de un cilindro que contenga la muestra (la cual

se enfoca sobre el espectrómetro según el montaje de Nielsen), las reflexiones internas en el interior del tubo Raman compensan exactamente las pérdidas iniciales por reflexión en las paredes exteriores del tubo de vidrio. (Sokolovskaya y Raytian (106) han podido demostrar experimentalmente este hecho). A continuación, Rea propuso un método para la determinación de este coeficiente en el caso más corriente de que la luz no incida normalmente al tubo Raman. También determina el coeficiente de corrección por efecto del campo interno.

Michel y Gueibe proponen una modificación del método de Rea, que es más práctica y sencilla, obteniéndose resultados análogos. Como estos mismos autores indican, la corrección que utilizan da valores intermedios entre las correcciones propuestas anteriormente, de $1/n$ y $1/n^2$,

En definitiva, el volumen de sustancia visto por el espectrómetro es una cierta función inversa del índice de refracción n del medio difusor, la corrección que parece ajustarse más es la $1/n^2$, y es la que se ^{ha} utilizado aquí.

El espectro ha de ser observado bajo condiciones en las que sólo se registra la radiación Raman generada dentro de la columna del líquido problema, y en ningún caso, debe llegar al detector del espectrómetro la radiación Raman reflejada en las superficies líquido-vidrio y vidrio-aire del tubo portasustancias. Esto sólo es posible cuando se dispone de su

ficiente cantidad de muestra, lo que permite emplear tubos de un diámetro apreciable; ya que si se registra la radiación Raman reflejada, la dependencia de la intensidad de la radiación medida con el índice de refracción se hace muy complicada, no habiéndose llegado todavía a un acuerdo sobre cual es la función más aproximada. Aunque no hay duda de la influencia sobre la intensidad del índice de refracción del tubo de vidrio (generalmente Pyrex $n_D^{20} = 1,474$), no se puede asegurar que sea ésta la única causa (33) y es dudoso si debe incluirse algún factor instrumental que ha sido olvidado.

Los valores del índice de refracción (n_D^{20}) suelen medirse a la longitud de onda de 5893 \AA , lo que equivale a una separación de frecuencia de la línea λ de 5973 cm^{-1} , valor muy alejado de los valores de las líneas Stokes. Sin embargo pueden tomarse los valores de n_D como correctos pues la diferencia con n_0 no sobrepasa en general al 1% a la temperatura de 20° C .

D) Corrección por la sensibilidad espectral de la instalación.

$$\overline{v} / \overline{v}_{459}$$

Debido a la variación de la sensibilidad espectral del T.M.E. con la frecuencia (II-6 A, fig. 7), así como a las variaciones de sensibilidad por parte del sistema óptico, es necesario calibrar cada aparato en función de la frecuencia.

Para esto se utiliza un reflector difuso iluminado por la radiación de una lámpara, que emite un espectro continuo en la zona de las bandas Raman de cada aparato. Se necesita conocer de esta lámpara la variación de su emisividad espectral, con la frecuencia a unas ciertas condiciones de operación. Generalmente se hace funcionar la lámpara de forma que su emisividad sea análoga a la de una fuente de luz patrón de la que se conoce su emisividad. Como fuente de luz patrón se utiliza el llamado iluminante A o Planck 2854 ± K, que es un filamento de una lámpara de W con gas, a la temperatura de color de 2854± K.

Como reflector difuso se utiliza o una superficie de aluminio o una de óxido de magnesio; nosotros hemos usado esta última. Para ello se ha utilizado como sustrato y soporte del OHg una chapa de hojadelata muy limpia sobre la que hemos depositado una abundante cantidad de OHg producido por la llama de una cinta de magnesio.

La lámpara patrón utilizada, fué una lámpara incandescente ECA 125 V-100W, 2 polos (*) a la que hay que aplicar una tensión de 118 V, de c.c. estabilizada medidos con un aparato Universal Avo Meter, para que su temperatura de color sea la del iluminante A.

(*) Agradecemos a los Drs. Cruz y Sauras del Laboratorio de Fotometría y Radiometría del Instituto de Optica "Daza de Valdés" del C.S.I.C. , el calibrado de nuestra lámpara, frente a una lámpara patrón.

Para hacer la medida se sacó el portafiltros de la caja de la lámpara, situándose la pantalla de óxido de magnesio apoyada en la caja, pero formando un ángulo de 45° con el eje óptico del sistema. La lámpara se coloca frente a la pantalla en posición vertical con el casquillo hacia abajo, teniendo especial cuidado en que no entrara en el espectrómetro radiación directa sino sólo la enviada por la superficie de Óxido de Magnesio. Los registros se hicieron con la habitación a oscuras. Este montaje ilumina de modo difuso y uniforme a la óptica del espectrómetro, y la distribución espectral de la luz dispersada por la pantalla es independiente de las posiciones relativas de la lámpara, la pantalla y el espectrómetro.

La fig. 38 es la curva de respuesta espectral obtenida; aparentemente el T.M.E. no tiene su máxima sensibilidad a 4000 \AA ($\approx + 2606 \text{ cm}^{-1}$) en la zona de líneas antiStokes, como indica la casa constructora, pero es que la emisividad de la lámpara de W, no es constante y tiene su máximo hacia 10.000 \AA (ver Fig. 7 sec. II-6A) y la curva de la fig. 38 es la resultante de ambos efectos.

Para obtener la verdadera sensibilidad espectral del T.M.E. hay que dividir los valores de la respuesta espectral obtenida, por los de la emisividad de la lámpara a cada longitud de onda. El valor de η así obtenido es el inverso del definido por Bernstein y Allen, pero es el mismo de Rosebaum, Cerato y Lauzer y parece más intuitivo.

400 4600 4800 5000 Å

Fig:38.- Curva de respuesta espectral (unidades relativas)

Excitación : 4 8

Detector : T.M.E. 1P21

Fuente : Iluminante A

Temperatura d color : 54 °K

1000 2000 3000 cm⁻¹

Fig: 39.- Curva de corrección de la sensibilidad espectral
de la instalación fotoeléctrica .

Las tablas de distribución espectral de energía de la fuente patrón A, (107) están dadas en longitudes de onda y en intervalos de 30 \AA , esto exige calibrar la curva de respuesta espectral (fig. 38) en longitudes de onda.

En vez de tabular o representar la sensibilidad espectral del T.M.E. a cada longitud de onda o desplazamiento Raman, es más útil hacer ya esta representación referida a la banda 459 cm^{-1} del Cl_4C , la curva obtenida es la de la fig. 39. En ordenadas se ha puesto σ_{459}/σ ya que éste es el convenio adoptado. En esta figura se ve que a frecuencias mayores de 1000 cm^{-1} la corrección es muy importante, y que si no se tuviera en cuenta no se podrían hacer comparaciones de intensidades obtenidas con otras instalaciones. Este factor suele determinarse de una vez para siempre, y en general con bastante precisión, ya que el nivel de señal puede escogerse dentro de las mejores posibilidades del sistema electrónico de registro.

E) Otros factores de corrección

Los demás factores de corrección que figuran en la ecuación de Bernstein y Allen son independientes de la instalación y pueden valer lo mismo de unos montajes a otros.

El factor $(M/d) \cdot (d/M)_{\text{Cl}_4\text{C}}$ tiene en cuenta la diferente

concentración molecular de las sustancias que se comparan, es decir, el número de moléculas difusoras.

Si los tubos con la sustancia problema y con Cl_4C , no tienen exactamente el mismo volumen, pero son parecidos, se puede hacer en primera aproximación, una corrección sobre la intensidad observada de la banda patrón, para que resulten comparados los mismos volúmenes.

El último factor que queda en la ecuación, es la corrección por la temperatura de la muestra, que siempre es necesario especificar

A la ecuación de Bernstein y Allen se le han introducido de pequeñas modificaciones más de fondo que de forma, la única realmente importante es la de Long, Milner y Thomas (29) que agregan un factor g_{459}/g que tiene en cuenta si la banda que estamos midiendo, representa o no a una vibración degenerada. La banda a 459 cm^{-1} del Cl_4C no es degenerada, con lo que $g_{459} = 1$.

Teniendo en cuenta todos los factores que acabamos de citar, se obtiene para la intensidad relativa de una banda la siguiente expresión .

$$I_{rel} = \left(\frac{I_v}{I_{459}} \right)_1 \cdot \frac{n^2}{n_{Cl_4C}^2} \cdot \frac{\sqrt{459}}{\sqrt{v}} \cdot \frac{M}{d} \left(\frac{d}{M} \right)_{Cl_4C} \cdot \frac{v}{459} \cdot \left(\frac{v_0 - 459}{v_0 - v} \right)^4 \cdot \frac{1 - e^{-1,44v/T}}{1 - e^{-1,44 \cdot 459/T}} \cdot \frac{g_{459}}{g}$$

Esta ecuación la hemos aplicado para medir la intensidad de las bandas del Cl_4C y del HCl_3C . En la tabla XVII, están reunidos los valores obtenidos para cada una de las bandas, especificando el valor de cada factor de corrección, y en la última columna están las intensidades.

Los símbolos empleados tienen el siguiente significado:

$$A = (I_v / I_{459})_1 ; B = n^2 / n_{Cl_4C}^2 ; C = \sqrt{459} / \sqrt{v} ; D = (M/d) (d/M)_{Cl_4C}$$

$$E = v / 459 ; F = (v_0 - 459 / v_0)^4 ; G = (1 - e^{-1,44v/T} / 1 - e^{-1,44 \cdot 459/T})$$

$H = g_{459} / g$. Se han tomado para las variables físicas los valores :

$$Cl_4C : n = 1,463 ; M = 153,8 ; d = 1,595$$

$$HCl_3C : n = 1,498 ; M = 119,4 ; d = 1,489$$

todas las medidas se han hecho a 37° C, con lo que el factor de corrección G vale $1 - e^{-1,44v/310} / 0,8847$. Los espectros de HCl_3C y los correspondientes de Cl_4C se han hecho en cambio

T A B L A XVII

Intensidades corregidas relativas (I_{rel}) de Cl_4C y

HCl_3C

Banda	A	B	C	D	E	F	G	H	I_{rel}
Cl_4C									
218	0,392	1	1,12	1	0,475	0,957	0,721	0,5	0,072
314	0,490	1	1,06	1	0,686	0,973	0,87	0,3	0,101
459	1,00	1	1,00	1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
762	0,230	1	0,876	1	1,661	1,057	1,10	0,3	0,130
791	0,230	1	0,865	1	1,724	1,061	1,104	0,3	0,134
HCl_3C									
262	0,685	1,048	1,10	0,765	0,571	0,965	0,802	0,5	0,133
366	0,608	1,048	1,04	0,765	0,799	0,987	0,925	1	0,369
668	0,623	1,048	0,91	0,765	1,457	1,02	1,08	1	0,729
761	0,359	1,048	0,88	0,765	1,660	1,057	1,01	0,5	0,224
1216	0,357	1,048	0,74	0,765	2,65	1,147	1,24	0,5	0,131
3019	0,515	1,048	0,49	0,765	6,63	1,62	1,247	1	2,690

Los espectros de Cl_4C se han medido en las mismas condiciones que para calcular el factor de polarización (IV-3B) y eran A.T. = 800 V, S = 0,3 mV ; RC. = 3, Re = 150 μ , altura Re = 0,7 cm, lámpara Toronto 14,5 A; obteniéndose un valor medio de $(I_{459})_1 = 5,1 \text{ cm}^2$.

con A.T. = 900 V, S = 0,3 m V, R.C. = 2 ; Re = 150 μ , altura Re = 0,7 cm y lámpara Toronto 13,8 A, dando un valor medio de $(I_{499})_{\perp} = 10,3 \text{ cm}^2$.

Se ha supuesto que el área de las dos bandas 762 y 791 cm^{-1} del Cl_4C es la misma, por eso el área total se ha dividido por dos. Algunos autores (96 y 107) consideran esta banda como una sola de frecuencia 785 cm^{-1} con lo que la intensidad corregida les sale el doble. En nuestro caso se puede tomar la suma de las dos intensidades, que vale 0,264.

En la tabla XVIII se pueden comparar las medidas obtenidas en esta investigación, con las realizadas por Bernstein y Allen (16) Brandmüller y Schrötter (17); Long. Milner y Thomas (29), Venkatesvarlu y Thyagaragan (107), Rank (108) y Welsh Crawford, Thomas y Love (109).

Como se ve, los valores aquí obtenidos no difieren mucho de los de otros investigadores y en condiciones experimentales diferentes. Las diferencias entre unos y otros valores, se han de deber sobre todo a la medida de las áreas de las bandas y a la medida de la sensibilidad espectral, ya que la medida de frecuencias y temperaturas, influye mucho menos.

Hay una serie de errores instrumentales en la medida de las áreas que pueden disminuirse bastante haciendo varias

medidas, pero en cambio es muy subjetiva la determinación del fondo de una banda, sobre todo al ir aumentando la relación señal-ruido.

T A B L A XVIII

Banda	(16)	(17)	(29)	(108)	(107)	(109)	Huet BII
Cl_4C							
218	0,074	0,065	0,085	0,061	0,063	0,073	0,072
314	0,103	0,093	0,114	0,097	0,093	0,094	0,101
459	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
782/790	0,264	0,282	—	0,277	0,273	0,347	0,264
HCl_3C							
261	0,082	—	0,096	0,082	0,069	0,122	0,133
363	0,286	—	0,283	0,290	0,297	0,403	0,369
668	0,624	—	0,633	0,826	0,669	0,874	0,729
762	0,194	—	0,273	0,189	0,158	0,252	0,224
1217	0,095	—	0,140	0,096	0,120	0,119	0,131
3019	1,990	—	2,620	2,020	1,755	2,860	2,690

En cuanto a la sensibilidad espectral, aunque la medida es relativa, la anchura de la rendija espectral, siempre ha de ejercer cierta influencia, pues la superficie del fotocátodo no es totalmente uniforme, y la respuesta a la luz no es del todo lineal.

V- ESTUDIO DEL PIRROL
Y DEL FURAZANO

V-1 PIRROL

En la sección de Espectroscopía Molecular del Instituto Rocasolano, se viene estudiando con gran detalle los espectros de vibración de la serie de moléculas heterocíclicas pentagonales. Entre estas se encuentra la molécula de pirrol, que tiene gran importancia biológica, ya que su anillo se encuentra en varios alcaloides (p.ejm. nicotina y cocaína), en los pigmentos biliares, en la hemina de la sangre, en la clorofila, en la albúmina de huevo, etc.

La discusión más reciente de los espectros de vibración del pirrol es la de Morcillo y Orza (115, 116), quienes utilizaron en ella los datos del espectro Raman del pirrol obtenidos anteriormente por Lord y Miller (110), Reitz (111), Kohbrausch (5) y Chiorboli y Manaresse (112). Todos estos trabajos se realizaron con espectrógrafos de detección fotográfica, por lo que no contienen datos cuantitativos sobre las intensidades de las bandas. En cuanto a los factores de polarización sólo se citan medidas cuantitativas en el trabajo de Reitz. Por otra parte, era conveniente volver a estudiar este espectro con mayor poder de resolución.

Desde el punto de vista experimental, el pirrol presenta algunas dificultades para el estudio del espectro Raman, por la facilidad con que se oxida y resinifica en contacto con el aire. Nosotros hemos empleado un producto "Fluka" de 99,5% de pureza, p.E. 129,8 ° C, $d^{20}_4 = 0,9698$, $n^{20}_D = 1,510$. El producto

comercial, ligeramente coloreado, se destiló a un tubo Raman provisto de un bulbo lateral, obteniéndose una muestra perfectamente incolora. Después de congelar el pirrol contenido en el bulbo, se cerró el tubo en vacío y se destiló el pirrol dos veces consecutivas desde el bulbo al tubo Raman propiamente dicho. No se observó variación alguna en el espectro de esta muestra después de 11 meses de haberlo encerrado en el tubo Raman.

En la fig. 40 se reproduce uno de los espectros Raman del pirrol, obtenidos por nosotros, empleando las condiciones reseñadas en la propia figura. Obsérvese que la región correspondiente a $\Delta\nu$ entre 3000 y 4000 cm^{-1} , está registrada con una rendija espectral que es sólo la mitad de la empleada en la zona de frecuencias Raman inferiores a 1600 cm^{-1} . Las frecuencias de los máximos de las distintas bandas se han medido con ayuda del sistema de señales descrito en la sección IV-2.

En la tabla XIX comparamos los valores medidos por nosotros para las distintas bandas, con los citados en los trabajos de los autores mencionados anteriormente. Se puede observar que nuestros valores coinciden satisfactoriamente con los de estos trabajos, en especial con los de Chiorboli, y Manaresi, pero nosotros detectamos algunas bandas Raman adicionales: las correspondientes a $\Delta\nu$ 881, 1088, 1284, 1336 y 1536 cm^{-1} . Las dos primeras no se ven en el espectro representado en la fig 40, porque con la resolución empleada en este

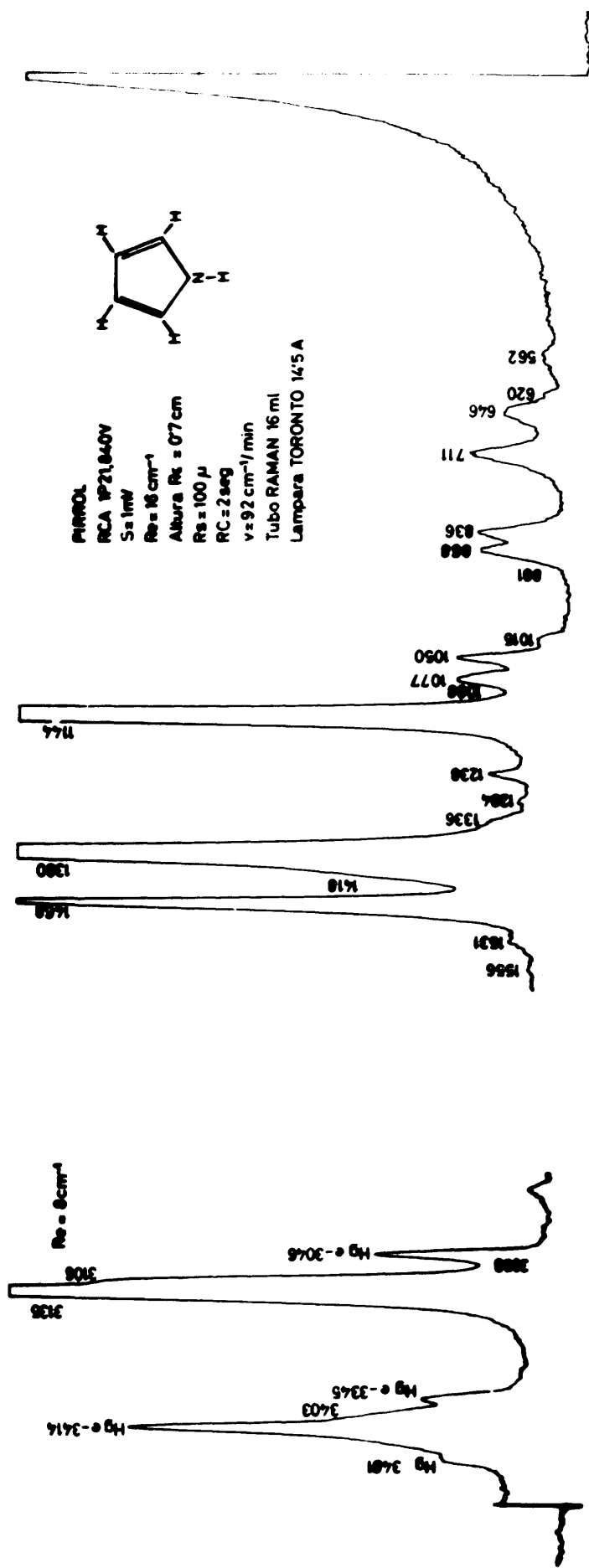
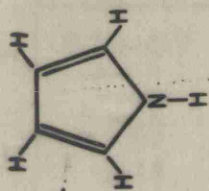


Fig. 40.- Espectro Raman del Pirrol

espectro solapan con las bandas más intensas a 868 y 1077 cm^{-1} , pero se pudieron observar sin lugar a dudas en otros espectros registrados con mayor poder de resolución. Las demás bandas a aunque de débil intensidad se observan sin lugar a dudas en el espectro reproducido. Las intensidades que damos, están referidas a la banda a 459 cm^{-1} del Cl_4C que se toma como 100, tienen sólo el valor de "coeficientes de difusión" o relación de alturas en el máximo, sin ningún tipo de corrección. Las intensidades de los otros autores, están referidas a la banda más intensa del espectro, a 1144 cm^{-1} , en escalas de 0 a 10, 12 o 10 respectivamente. Los valores aquí obtenidos difieren relativamente bastante de aquellos, porque empleamos una escala más amplia y porque aquellas son muchas veces estimaciones visuales.

La fig. 41 reproduce dos de los espectros registrados para la medida de los factores de polarización. Se aprecia directamente que las bandas más intensas son todas polarizadas, y que, prácticamente todas las bandas que aparecen a $\Delta\nu$ inferiores a 1100 cm^{-1} son despolarizadas. En la tabla XX se indican los factores de polarización medidos para las bandas más intensas, según el método de Bernstein y Allen, como relaciones entre alturas en el máximo. Se presentan también a efectos de comparación los valores medidos por Reitz. Las condiciones experimentales para el registro de los espectros dados en la fig. 41 fueron : A.T. 850 V, RC = 2 seg; $R_e = 300\mu$ (27 cm^{-1}), $S = 1\text{mV}$, corriente de la lámpara 14,8 A, empleándose un tubo Raman de 16 ml.

Polarizador
cruzado



Polarizador
axial

Fig.41.- Espectro Raman Polarizado del Pirrol

T A B L A X I X
Espectro Raman del Pirrol

Lord y Miller		Kolhrausch		Chierboli y Manaresi		Este trabajo	
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.
545-85	0	556	0	563	0,5	562	3
—		—		618	0	620	4
647	3	646	2	647	3	646	11
711	3	708	4	704	3,5	711	15
837	2	835	3	836	0,5	836	14
866	1	865	3	868	0,5	868	13
880	$\frac{1}{2}$	—		—		881	5
1015	$\frac{1}{2}$	—		1014	1,5	1015	5
1045	1	1048	4	1048	2	1050	16
1076	3	1072	1	1074	1,5	1077	15
—		—		—		1088	5
1144	10	1144	12	1143	10	1144	340
1237	$\frac{1}{2}$	1235	1	1233,	1	1238	8
—		—		—		1284	5
—		—		—		1336	13
1379	9	1379	8	1380	6	1380	111
—		—		1414	1	1418	25
1468	5	1469	6	1469	5	1468	79
1484	0	—		—		—	
1528	$\frac{1}{2}$	—		1530	0	1531	6
—		1562	1?	—		1556	5
—		—		—		—	
—		2917	0	—		2917	4
—		3045	1?	3045	1Hg?	3058	10?
3100	4	3108	8	3100	4	3095	60
3111	44	—		3112	4	3106	98
3133	9	3138	7	3132	7+Hg	3135	204+Hg
3345-60	4	3383	3	3390	3	3403	40

A) Asignación de frecuencias.-

Aplicando a la molécula de pirrol las propiedades del grupo de simetría C_{2v} , se encuentra que las 24 vibraciones

T A B L A XX

Factores de polarización (ρ) del pirrol

Banda	Kohlrausch	Este trabajo
562	dp	dp
646	0,92	dp
711	0,94	dp
836	0,89	dp
868	0,92	dp
1015	—	p
1050	dp	dp
1077	p	0,52 dp?
1044	0,18	0,08
1238	0,33	0,31
1380	0,36	0,34
1418	—	0,38
1568	0,22	0,18
1531	—	dp
2917	p	p
3106	p	0,27
3135	0,44	0,40
3423	0,49	0,44

$dp = D : \rho \geq 6/7$; $p = P : \rho < 6/7 = 0,857$

fundamentales se pueden agrupar según las siguientes especies de simetría:

$$9 A_1 (p) + 8B_1 (dp) + 3A_2(dp) + 4B_2(dp) \quad (V-1-1)$$

donde A y B indican vibraciones simétricas o antisimétricas con respecto al eje principal de vibración que es perpendicular al plano de la molécula; p y dp se refieren a la polarización o despolarización. Para bandas p, el valor de ρ es generalmente muy pequeño, o cero.

Excepto las de la especie A_2 , las vibraciones anteriores son también activas en el espectro infrarrojo.

Para asignar las frecuencias, además de las reglas de selección que se dieron en I-2, ayuda enormemente la regla general, de que las bandas Raman más intensas pertenecen a vibraciones totalmente simétricas, especie A_1 , que, como se ve en la ecuación (V-1-1), han de ser polarizadas. También es de gran utilidad el conocer de antemano la posición aproximada de las frecuencias de vibración características de distintos tipos de agrupamientos atómicos, que persisten en diversas series de compuestos aunque varía la naturaleza de los átomos unidos al grupo funcional o enlace de que se trate. Los valores de estas frecuencias características, se encuentran en todos los libros de análisis funcional mediante espectroscopía Raman.

Para diferenciar unas vibraciones de otras se las numera como ν_1, ν_2, \dots dando los números más bajos a las vibraciones más simétricas.

Especie A_1 :

Como en el espectro Raman los sobretonos y bandas de

combinación salen muy débiles, podemos asegurar que de las 26 bandas medidas en el espectro, cerca de veinte han de ser fundamentales, pertenecientes sobre todo a las especies A_1 y B_1 . En general, una banda de la especie A_1 tiene próxima a otra banda B_1 .

Examinemos la tabla XIX en busca de las bandas más intensas, y polarizadas estas son; 3403, 3135, 3106, 1468, 1380 y 1144, no hay duda de que han de pertenecer a la especie A_1 . La banda a 3106, es un hombro de la 3135, y en el espectro se ve claramente que ha de ser muy intensa. Las bandas 1418 y 1238 podrían pertenecer a esta especie. La 1418 tiene un factor de polarización dudoso porque es el hombro de una banda mucho más intensa. Por otro lado, es raro que haya tres bandas, seguidas 1468, 1418 y 1380, que pertenezcan a la misma especie A_1 y como las bandas B_1 , suelen acompañar a las A_1 , siendo menos intensas, parece deducirse que la banda 1418 es de la especie B_1 . En cuanto a la banda a 1238 tiene una intensidad demasiado débil para la zona en que está, lo que la excluye de la especie A_1 ; sin embargo su bajo factor de polarización lo justificaremos después.

De las seis vibraciones anteriores, ν_1 corresponde a una tensión del enlace N-H, es una banda ancha, que sale más baja de lo que le correspondería debido a una asociación molecular al través de puentes de hidrógeno. ν_2 y ν_3 son vibraciones de tensión simétricas de enlaces $>CH$, por eso aparecen alrededor de 3100 cm^{-1} . Las vibraciones ν_4 y ν_5 son de anillo, tanto de los enlaces C-C, como de los C-N y suelen salir entre 1300 y 1500 cm^{-1} . Finalmente ν_6 es una vibración de deformación en

el plano de la molécula de los enlaces C-H.

Sólo con los datos del espectro Raman es muy difícil identificar las tres vibraciones que nos faltan de la especie A_1 . En este sentido, los datos que se obtienen a partir de los espectros infrarrojos, en cuanto al contorno de vibración-rotación del espectro del pirrol vapor (115, 116), son complementarios de los datos del espectro Raman. A partir de estos espectros de vapor se proponen como vibraciones fundamentales de esta especie de simetría, además de las indicadas, las correspondientes a las bandas Raman a 1077, 1015 y 881 cm^{-1} . La primera de ellas, parece casi despolarizada en nuestros espectros, pero la medida puede estar afectada parcialmente por la contribución de la banda a 1030 cm^{-1} , despolarizada. Las otras dos bandas son demasiado débiles, y no resulta posible la medida de su factor de polarización.

Especie B_1

De las ocho bandas de esta especie, hemos asignado, ya dos, la 1418 y 1030, al discutir la especie A_1 ; nos quedan pues 6 bandas, de éstas, dos han de ser vibraciones de tensión asimétricas de los enlaces C-H y por tanto han de salir hacia 3100 cm^{-1} , una de ellas será la banda 3095, que es algo dudosa, por el pequeño poder de resolución del espectrógrafo en esta zona, por eso la banda intensa a 3135 debe incluir a otra banda de la especie B_1 , que en el espectro infrarrojo del líquido sale a 3126 cm^{-1} . De las otras cuatro bandas que debemos hallar,

dos corresponderán a tensiones y deformaciones de los enlaces del anillo y otras dos a deformaciones de los enlaces C-H y N-H. Todas serán despolarizadas y sus frecuencias serán próximas a las de las correspondientes vibraciones de la especie A_1 .

Las bandas despolarizadas a 1531 y 868 cm^{-1} próximas a las bandas de la especie A_1 1468 y 881 respectivamente, deben ser fundamentales de la especie B_1 . De las otras dos bandas que nos faltan nada podemos averiguar, aunque sospechemos que han de aparecer por encima de los 1000 cm^{-1} . El espectro infrarrojo del vapor de pirrol señala a la banda a 1284 y también a otra banda a 1134 que no hemos observado en el espectro Raman, pero que muy bien podría ser algún hombro de la intensa banda a 1144 cm^{-1} .

Especies A_2 y B_2 :

Las vibraciones pertenecientes a estas especies, las vamos a tratar juntas, porque sólo podemos deducir del espectro Raman algunos datos cualitativos. Todas estas bandas tendrán valores inferiores a 1000 cm^{-1} , puesto que corresponden a torsiones del anillo o a deformaciones fuera del plano de la molécula, de los enlaces C-H. Las vibraciones A_2 , deben aparecer sólo en el espectro Raman, luego bastaría comparar este tipo de espectro con el infrarrojo, para deducir las bandas A_2 , dos bandas Raman de este tipo son las que aparecen a 711 y 620 cm^{-1}

Las bandas de la especie B_2 , se pueden asignar sin lugar a dudas en el espectro Infrarrojo del vapor (115, 116), y corresponden a las bandas Infrarrojas del líquido a 836, 734, 646 y 562 cm^{-1} , todas las cuales excepto la 734 cm^{-1} , aparecen también en el espectro Raman. La banda a 836 debe corresponder a una deformación en la que los enlaces en las posiciones 2-5 se mueven fuera del plano de la molécula, en oposición de fase respecto de los de las posiciones 3-4. La banda a 734 corresponde a una vibración en la que todos los enlaces C-H (y en parte el N-H) se mueven en fase fuera del plano de la molécula. Si el pirrol tuviese simetría D_{5h} , esta banda sería prohibida en Raman, lo cual explica su débil intensidad y que no la hayamos encontrado. La banda a 646 se debe atribuir a una torsión del anillo. Por último, la banda a 562 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación del enlace N-H; es una banda ancha, debido a la asociación por puentes de hidrógeno, igual que le pasa a la correspondiente banda de tensión a 3403 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes a la especie A_2 , se deben esperar a valores próximos a los de la especie B_2 . Así, pues, debería haber una banda fundamental de esta especie de simetría a unos 880 cm^{-1} , además de las otras dos, ya indicadas, a 711 y 620 cm^{-1} . Las dos bandas que se observan por encima de 850 cm^{-1} , han sido ya asignadas a otras especies de simetría; no obstante, sería necesario hacer medidas de polarización de la banda Raman muy débil a 881 cm^{-1} , asignada a la especie A_1 , para de-

cidir si esta asignación es correcta, o podría quizás asignarse mejor como la fundamental que nos falta de la especie A_2 . Tanto esta banda como la 711 cm^{-1} corresponden a deformaciones asimétricas de los enlaces C-H fuera del plano, y la 620 cm^{-1} corresponde a una vibración asimétrica de torsión del anillo.

Armónicos y bandas de combinación

Nos han quedado por asignar las bandas a 1238, 1336 1556 y 2917. La primera, polarizada, debe ser un sobretono o una combinación, y la única asignación posible, es como sobretono de la fundamental A_2 a 620 cm^{-1} . Para la banda a 2917 cm^{-1} , un sencillo tanteo, nos indica que la primera podría ser el armónico de la 1468, con lo cual debería ser polarizada. La 1556 puede ser una combinación de la 836 (B_2) + 711 (A_2), y debería ser despolarizada. La 1336 puede ser la 836 (B_2) + 562 (B_2) en cuyo caso sería polarizada. En general las medidas en infrarrojo, confirman los supuestos anteriormente realizados.

IV-2 FURAZANO

Aunque desde hace más de 30 años, se conocían muchos derivados del 1-2-3 oxadiazol (furazano) (114), el propio heterociclo no fué sintetizado hasta (113) el año 1964,. Que nosotros sepa _mos ésta es la primera vez que se estudia el espectro Raman de esta molécula.

El furazano es un líquido incoloro, que presenta las siguientes constantes físicas: p.E. = 98° (760 mm); $d_4^{20}=1,168$; $M=70$; $n_D^{20}=1,4077$. (*)

La técnica de obtención del espectro ha sido la misma que la empleada en el caso del pirrol, la cantidad de sustancia disponible era sólo de 14,8 c,c, (frente a 16,4 c.c. de CCl_4) lo que introduce un factor de corrección en el término de la concentración molar en la expresión para el cálculo de intensidades, por el método de Bernstein y Allen.

En la fig 42 puede verse el espectro Raman del furazano.

En la tabla XXI se ha reunido las frecuencias, factores de polarización e intensidades de las líneas del espectro de esta sustancia. Para el cálculo de la intensidad de la zona entre 3130 y 3150, se ha tomado el valor medio 3139

(*) Agradecemos a la Sra. Vilma Mena y al Dr. M.Rico que nos hayan cedido una muestra de esta sustancia.

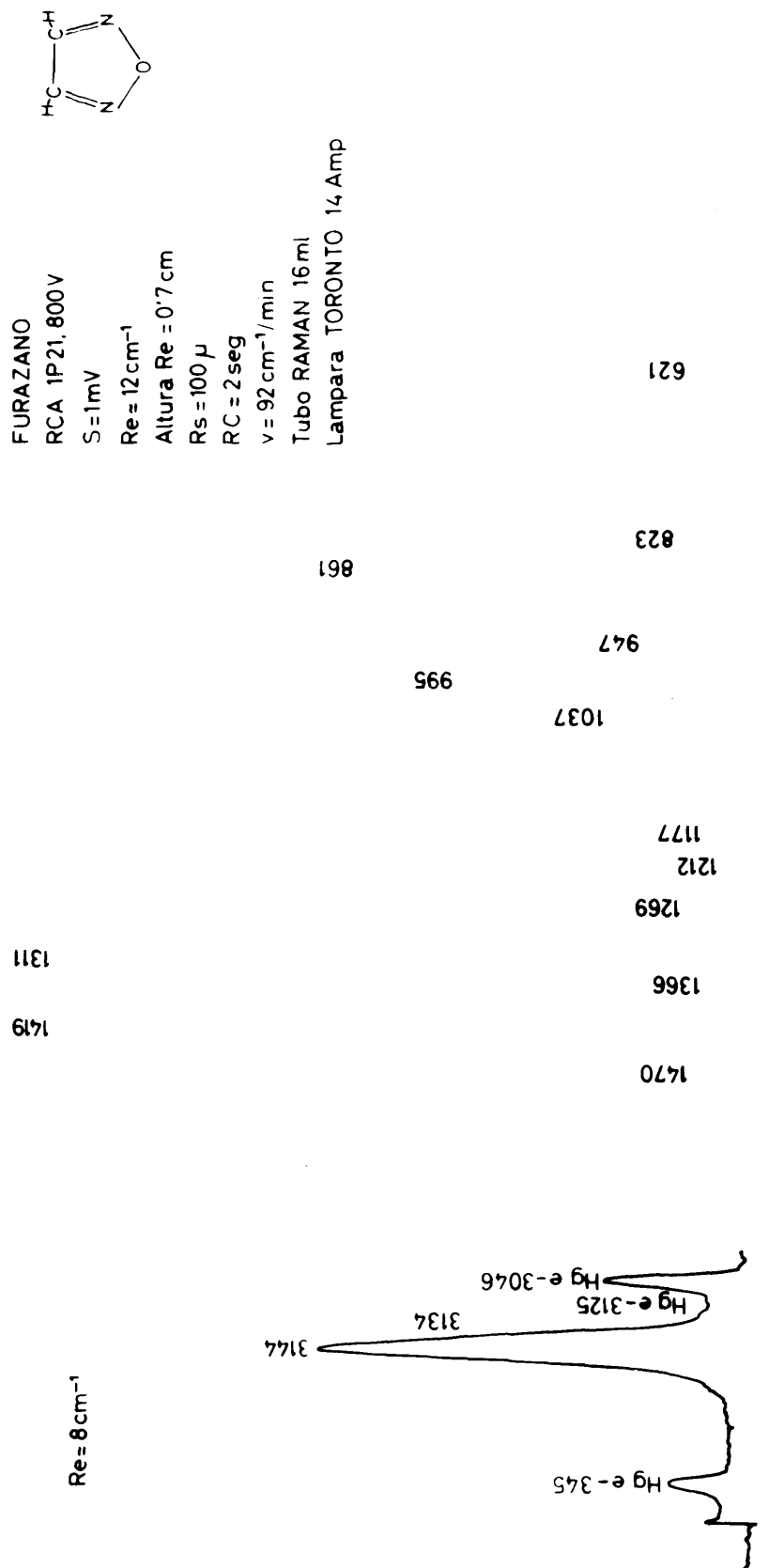


Fig. 42.- Espectro Raman del Furazano

T A B L A X X I

Frecuencias polarizaciones e intensidades del Furano-

no

Banda cm^{-1}		I_{rel}
621	(0,79) dp	3
823	(0,87) dp	4,5
861	(0,25) dp	29
947	(0,82) dp	6,5
995	(0,16) p	23
1037	(0,42) p	11 ?
1177	0 dp	15
1212	—	—
1269	0	18
1311	0,04	87
1366	—	—
1419	0,15	90
1470	—	—
3134	—	162
3144	0,88	

A) Asignación de frecuencias

La molécula de furano pertenece al grupo de simetría C_{2v} y sus 15 vibraciones fundamentales se clasifican por especies de simetría, del modo siguiente:

$$6 A_1(p) + 3 B_1(dp) + 2 A_2(dp) + 2 B_2(dp) \quad (V-2-1)$$

donde los símbolos tienen el mismo significado que en el caso del pirrol. Todas las vibraciones son activas en Raman. En infrarrojo, las de la especie A_2 son inactivas.

Especie A_1 :

Una de las seis vibraciones de esta especie corresponde a una tensión simétrica de los enlaces $-C-H$ y debe esperarse alrededor de 3100 cm^{-1} . La banda a 3144 cm^{-1} se asigna como fundamental de esta especie, aún cuando presente un factor de despolarización relativamente alto, pues ello es debido a la superposición de esta banda con la situada a 3134 cm^{-1} que ha de ser despolarizada.

La asignación de las otras cinco vibraciones de la especie A_1 , es un ejemplo de la gran utilidad de la Espectroscopía Raman en este tipo de problemas. En la tabla XXI, puede verse que las bandas a 1419 , 1311 , 1037 , 995 y 861 cm^{-1} son las de mayor intensidad y las que tienen menor valor del factor de polarización. Su asignación como fundamentales de esta especie es inambigua. De acuerdo con las asignaciones de otras moléculas similares, las tres primeras frecuencias corresponden a modos de vibración que pueden describirse aproximadamente como tensiones del anillo. La cuarta frecuencia debe corresponder a una deformación simétrica de los enlaces $-C-H$, y la quinta a una deformación del anillo.

Especie B_1

También en esta especie de simetría ha de aparecer una vibración de tensión de enlaces $-C-H$ en la zona de 3100 cm^{-1} .

La banda a 3134 cm^{-1} puede asignarse como la frecuencia correspondiente a esta vibración. Las bandas a 947 y 823 cm^{-1} son también despolarizadas y son frecuencias muy adecuadas para ser asignadas como fundamentales de esta especie. Por el contorno de tipo A que presenta en el espectro infrarrojo del vapor (trabajo anteriormente citado), la banda a 1177 cm^{-1} ha de asignarse como fundamental de esta especie. En el espectro Raman aparece también dicha banda aunque con pequeña intensidad.

En cuanto a la quinta banda, que Rico y colab. asignan como 1547 cm^{-1} no la hemos observado en el espectro Raman e incluso en infrarrojo presenta una intensidad muy pequeña.

Especie A_2

Las bandas pertenecientes a esta especie deben aparecer, teóricamente, sólo en el espectro Raman. Estas bandas suelen ser muy débiles, hasta el punto de que, como sucede en el presente caso, no puedan detectarse.

Especie B_2

Para esta especie, puede esperarse encontrar una vibración de flexión de los enlaces C-H perpendicular al plano de la molécula entre 800 y 900 cm^{-1} , y una torsión del anillo a una frecuencia muy baja. Esta última puede ser la banda a 621 cm^{-1}

que es débil, siendo su sobretono la banda a 1212 cm^{-1} banda muy débil.

La banda de flexión de enlaces -C-H , no la hemos podido localizar, quizá debido a que se encuentra oculta por la de mayor intensidad, con centro en 852 cm^{-1} , asignada como fundamental de la especie A_1 .

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Cabannes : Effect Raman, París (1930), Conférences
- (2) A. Smekal : Naturw. 11 (1923) 873
- (3) C.V. Raman : Nature, 121 (1928) 501 y 619, Indian J. Phys, 2(1928) 387
- (4) J.H. Hibben : The Raman Effect and Its Chemical Applications Reinhold New York (1939)
- (5) K.W.F. Kohlrausch: Ramanspektren, Becker und Erbr Leipzig (1943)
- (6) G. Herzberg : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York (1945)
- (7) J. Rose : J. Royal Institute of Chemistry 3 (1961) 83
- (8) J.M. Orza : Construcción y Funcionamiento de un espectrógrafo Raman de registro directo, Beca March para estudios en el extranjero (1962)
- (9) W.West (Ed) : Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience (1958), capítulo por A.B.F. Duncan sobre "Theory of Infrared and Raman Spectra
- (10) P. Puig : Ecuaciones diferenciales pags. 87-88, Madrid (1958)
- (11) B. Baule : Tratado de Matemáticas superiores para Ingenieros y Físicos Labor (1949), Tomo I pags 213
- (12) W. Kauzmann : Quantum Chemistry, an introduction; Academic Press Inc. (1961)
- (13) H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball : Quantum Chemistry; Wiley New York 1944
- (14) Taylor y Glasstone : A treatise on Physical Chemistry N.Y. Van Nostrand 1942
- (15) Pauling and Goudsmit : The structure of line spectra, McGraw-Hill (1930)

- (16) H.J. Bernstein and G. Allen : J. Opt. Soc. Am. 45 (1955)
237
- (17) J. Brandmüller und H.W. Schrötter, Z. Physik 149(1957)131
- (18) D.G. Rea : J. Opt. Soc. Amer. 49 (1959) 90
- (19) D.H. Rank and R.E. Kagarise : J. Opt. Soc. Am. 40 (1950)
89
- (20) J.A. Koningstein and H.J. Bernstein, Spectrochim. Acta 18
(1962)1249
- (21) H.W. Schrötter and H.J. Bernstein : J. Mol Spect. 12(1964)1
- (22) E.J. Rosebaum, C.C. Cerato, and J.L. Laver : J. Opt. Soc.
Am. 42 (1952) 670
- (23) A.C. Jones : Anal. Chem. 36,(1964) 296 R
- (24) F. Vratny and R.B. Fischer : Talanta 2 (1959) 315
- (25) D.H. Rank, R.W. Scott, and M.R. Fenske: Ind. Eng.Chem. Anal
Ed. 14 (1942) 816
- (26) M.R. Fenske, W.G. Braun, R.V. Wiegand, D. Quiggle, R.H.
McCornick, and D.H. Rank: Anal. Chem. 19
(1947) 700
- (27) D.H. Rank and R.V. Wiegand: J. Opt. Soc. Amer. 36(1946)325
D.H. Rank : idem 37 (1947) 798
D.H. Rank : Anal. Chem. 19 (1947) 766
- (28) R.F. Stamm : Anal. Chem. 17 (1945) 318
- (29) D.A. Long, D.C. Milner y A.G. Thomas: Proc. Roy. Soc.
(London) Ser. A 237 (1956) 197
- (30) G. Michel and R. Gueibe : Bull, Soc. Chim. Belges 70(1961)
323
- (31) D.G. Rea : J.Mol. Spectr. 4 (1962) 507
- (32) P.R. Rayson : idem 8, (1962) 164

- (33). R. Norman Jones, J.B. DiGiorgio, J.J. Elliot, G.A.A.
Nonnenmacher: Jour, Org. Chem. 30 (1965) 1822.
- (34) H. Stammreich and R. Forneris : J. Chem. Phys. 22 (1954)
1624
- (35) H. Stammreich y colab : Pure and Appl, Chem. 4 (1962) 97;
Spectrochim. Acta 17 (1961) 775 y 1173, idem 19(1963)593
- (36) N. Ham y A. Walsh: Spectrochim. Acta. 12(1958) 88
- (37) F. Valentin : Comtes Rend. 244 (1957) 1915
Ann. Phys. 4-13 (1959) 1239
- (38) M. Delaye: Symposium sobre el espectro Raman, Stuttgart
(1958)
- (39) G. Bergmann : Idem
- (40) S.P.S. Porto and D.L. Wood : J. Opt. Soc. Am. 52(1962)251
- (41) B.P. Stoicheff : Proc, X Coll. Spect. Int. Publ. NRC 7062
- (42) H.W. Schrötter: Z . angew. Physik 3 (1951) 53
- (43) R.E. Dodd : Chemical Spectroscopy . Elsevier Pub. Com(1962)
Amsterdam
- (44) W. Otting: Der Raman Effekt und seine Analytische Anwendung
Berlin, Springer-Verlag (1952)
- (45) G.R. Harrison, R.C. Lord, J.R. Loofbourow : Practical Spec-
troscopy, Blackie and Son, London (1948)
- (46) D.H. Rank, N. Sheppard y G. J. Szasz : J. Chem. Phys. 16
(1948) 698 ; idem 17 (1949) 83
- (47) J.W. Kemp : J. Opt. Soc. Amer. 41 (1951) 868
- (48) J.W. Kemp ; J.L. Jones y R.W. Burkee: J. Opt. Soc. Amer
42 (1952) 811
- (49) J.U. White, N.L. Alpert y A.G. DeBell: J. Opt. Soc. Amer.
44 (1954)346; idem 45 (1955) 154.

- (50) G.J. Janz, Y. Mikawa, and D.W. James : Applied Spect.
15 (1961) 47
- (51) G. Matz : Colloquium über Ramanspektroskopie, Stuttgart
(1958)
- (52) H. Moser : Idem
- (53) B.P. Stoicheff : Canada J. Phys. 32 (1954) 330
- (54) H.L. Welsh, E.J. Stansbury, J. Romanko y T. Feldman, J.
Opt. Soc. Amer. 45 (1955) 338
- (55) L.A. Woodward y D.N. Waters : J. Sci Instruments. 34
(1957) 222
- (56) H. Wolf und D. Staschewski : Zeitz. f. Elektrochemie 65
(1961) 840
- (57) E.R. Shull: J. Opt. Soc. Amer. 45 (1955) 670
- (58) A. Simon : JUPAC Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden
(1959)
- (59) J. Pliva, B. Schneider, J. Stokr. et K. Ulbert : Rev. Univ.
des Mines 13 (1959) 483
- (60) J. Brandmüller: Z. Angen. Physik 5 (1953) 95
- (61) L.A. Woodward and D.N. Waters: J.Sci. Instruments 34(1957)
222
- (62) P.O. Kinell and P. Traynard : Arkiv.f. kemi
- (63) R.F. Stamm, C.F. Salzman und Th. Mariner: J.Opt. Soc. Amer
43 (1953) 119
- (64) H. Moser: Proceeding of the Colloquium Spectroscopium
Internationale VI, Amsterdam, 1956 (London,
New York, Paris, Los Angeles 1957) pag 490
- (65) G. Schreiber : Exp.Tech. Physik 6(1958)85; Optik 15(1958)
724

- (66) A. Simon und H. Hamann, Z. Physik. Chem. 209(1958) 222
idem 216 (1961) 50, idem 215 (1960) 340
- (67) J. Brandmüller und H. Moser: Einführung in die Ramanspektroskopie, Steinkops.(Darmstadt 1962)
- (68) N.B. Colthup, L.M. Daly and S.E. Wiberley: Acad. Press, N.Y. (1964)
- (69) W.R. Busing: J. Opt. Soc. Amer. 42 (1952) 774
- (70) A.C. Mensies und J. Skinner : J. sci. Instruments 26(1949) 299
- (71) H. Luther, G. Bergmann und A. Mühfeld: Chemie. Ing.Tech. 25 (1953) 499; idem Naturewiss 39(1952)255
- (72) R.W. Wood: Physic. Rev. 33 (1929) 294
- (73) H. Moser und D. Stieler: Z. angew. Physik 12 (1960) 280
- (74) M.F. Crawford, H.L. Welsh und J.H. Harrold: Canad. J. Physics. 30 (1952) 81
- (75) W.J. Taylor, A.L. Smith und H.L. Johnston: J. Opt. Soc. Amer. 41 (1951) 91
- (76) R.F. Stann und C.F. Salzmann. Jr : J. Opt. Soc. Amer, 43 (1953) 126
- (77) S.M. Davis, H.C. Lawrence, G.L. Royer, und R.F. Stamm : Analyt. Chem 28 (1956) 1075
- (78) D.D. Tunnicliff and A.C. Jones : Spectrochim. Acta 18(1962) 569
- (79) B. Schrader: Z. Anal. Chem. 197 (1963) 295
- (80) J.R. Nielsen : J. Opt. Soc. Amer. 20, (1930) 701
- (81) Idem 37, (1947) 494
- (82) G. Hansen und E. Mohr : Spectrochim. Acta 3 (1949) 584
- (83) G. Hansen : Optik 6 (1950) 337
- (84) Id : Gazz. Chim. Ital. 82 (1952) 461

- (85) J. Brandmüller: Optik 12 (1955) 389
- (86) R.A. Sawyer : Experimental Spectroscopy, Dover N.Y. (1963)
- (87) Strong : J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 320
- (88) J.J. Heigl, B.F. Dudenbostel Jr., J.F. Black and J.A. Wilson: Analytic Chem. 22 (1950) 154
- (89) Committee on Colorimetry, Optical Society of America, N.Y., T.Y. Crowell Company
- (90) A. Fruhling : Ann. Physique, 6 (1951) 401
- (91) J.R. Ryder : "Electrónica", Aguilar, Madrid (1957)
- (92) R.W. Engström J. Opt. Soc. Amer. 37 (1947) 420
- (93) H.J. Marrinan : J. Opt. Soc. Amer. 43 (1953) 1211 id and N. Sheppard: J. Opt. Soc. Amer. 44 (1954) 815
- (94) G. Michel et G. Duyckaerts : Spectrochim. Acta (1957) 356
- (95) D.H. Rank, R.J. Pfister and P.D. Coleman: J. Opt. Soc. Amer 32 (1942) 390
- (96) D.A. Long, D.C. Milver and A.G. Thomas : Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 237 (1956) 186
- (97) M. Delhaye et M.B. Delhaye-Buisset : Rev. Universelle Mines 15-9, (1959) 480
- (98) R.C.C. Leite and S.P.S. Porto: J. Opt. Soc. Amer. 54 (1964) 981
- (99) J.A. Koningstein and R.G. Smith : J. Opt. Soc. Amer 54 (1964) 1061
- (100) Ch. L. Gordon and E. Wichers : Ann. N.Y. Acad. Scienc. 65 (1957) 369
- (101) M. Schubert : Exp. Techn. Physik 6 (1958) 203
- (102) Per-Olof Kinell : Arkiv för Kemi (1959) 337
- (103) J. Brandmüller und H. Moser : Z. angew. Physik 8, 95 (1956) 142
- (104) L.A. Woodward and J.H.B. George : Nature 167 (1951) 193 y Proc. Phys. Soc. (Londres) 64 (1951) 780

- (105) A.I. Sokolovskaya y S.G. Rautian : Optika i Spektroskopiya 6 (1959) 51
- (106) "The Science of Color " Committee on Colorimetry Opt. Soc. of Amer. N.Y. Growell Comp.
- (107) K. Venkateswarlu and G. Thyagarajan : Z. Physik 154 (1959) 70
- (108) D.H. Rank : J. Chem. Phys. 16 (1948) 700
- (109) Welsh, Crawford, Thomas y Love : Canad. J. Phys. 30 (1952) 577
- (110) R.C. Lord y F.A. Miller : J. Chem. Phys. 10 (1942) 328
- (111) A. W. Reitz : Z. Physik. Chem. (B) 33 (1936) 179 y 368 ; 38 (1937) 275 y 381
- (112) Chiorboli e Manaresi : Gazz. Chim. Ital. 84 (1954) 269
- (113) R.A. Olofson y J.S. Michelman : J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 1863
- (114) M. Mirone y E. Borello : Gazz. Chim. Ital, 81 (1951) 368
- (115) J. Morcillo y J.M. Orza: Anales Real Soc. Españ. Fis. y Quim. LVI(B), (1960) 231
- (116) Id: LVI (B), (1960) 253